ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 15 JANVIER 1906,

PRÉSIDENCE DE M. H. POINCARÉ.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

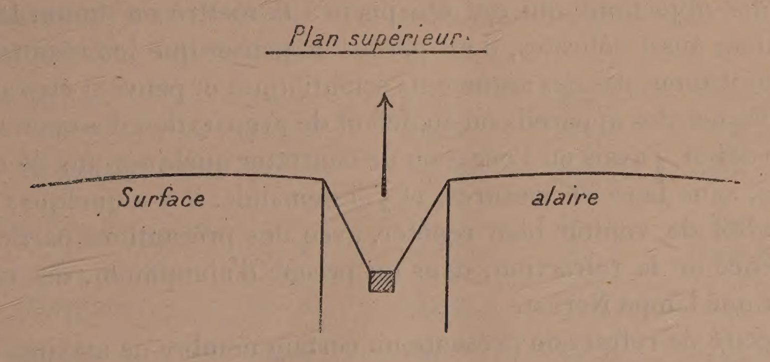
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

AÉRONAUTIQUE. — *Sur l'atterrissage des aéroplanes.* Note de M. **Bouquet de la Grye**.

A l'heure actuelle toutes les parties des aéroplanes ont été étudiées séparément : machines, hélices, plans ont subi les épreuves de la pratique et l'on peut affirmer que la solution définitive va être donnée à bref délai.

Une double difficulté reste pourtant à vaincre, celle du départ et celle de l'atterrissage. La dernière a été résolue par l'emploi des parachutes et une solution analogue me paraît devoir être appliquée aux aéroplanes.

Le schéma suivant indique les dispositions qui me semblent devoir être adoptées; des expériences en petit m'en ont montré l'efficacité.



La surface alaire, qu'elle se compose d'un ou de plusieurs plans étagés, est percée à son centre d'une large ouverture et au-dessus à une certaine

hauteur est placé un autre plan. La nacelle est fixée au-dessous de la surface alaire, elle contient avec les voyageurs la provision de combustible.

La machine est fixée aux ailes.

Trois bambous formant tripode permettent le jeu de l'hélice. Ils sont relevés pendant la marche.

Le plan supérieur a une certaine mobilité, servant de gouvernail horizontal pour monter ou descendre.

Si l'on a deux hélices un gouvernail horizontal est inutile.

Dans ces conditions, l'air frappant à la descente le plan supérieur tend à maintenir l'aéroplane horizontal, ce à quoi contribue aussi la nacelle.

Je me suis occupé il y a longtemps de cette question et, en 1853, j'ai fait circuler un aéroplane à l'aide de fusées. Si je n'ai pas continué des essais lorsque les machines des automobiles ont été inventées, c'est qu'au point de vue commercial il me semblait que l'aéroplane, ne pouvant transporter des poids lourds, était peu utile. Il ne rendra jamais les services d'un chemin de fer.

Une solution heureuse constituera un tour de force mis à l'actif du xxe siècle, peut-être un nouveau sport; il pourra être aussi utilisé en temps de guerre, mais n'ajoutera que peu de chose au progrès en général et à la civilisation.

PHYSIQUE. — *Sur les rayons* N. Note de M. **Mascart**.

La découverte des rayons N par M. Blondlot a provoqué d'abord de nombreuses expériences, publiées parfois trop hâtivement, et soulevé ensuite des objections qui ont été jusqu'à la mettre en doute. Dans des observations aussi délicates, il est permis de penser que les résultats négatifs ne constituent pas des arguments scientifiques et peuvent être attribués à l'insuffisance des appareils ou au défaut de préparation des opérateurs.

Dès le début, j'avais eu l'occasion de constater quelques-uns de ces phénomènes, sans faire de mesures, et j'ai demandé, il y a quelques jours, à M. Blondlot de vouloir bien répéter, avec des précautions particulières, l'expérience de la réfraction, dans un prisme d'aluminium, des rayons N émis par une lampe Nernst.

Le spectre de réfraction présente un certain nombre de maxima d'intensité, assez larges d'ailleurs en raison des conditions de l'expérience, et qui ne comportent pas la précision des mesures optiques.

L'écran qui porte la ligne de sulfure, préalablement éclairé, était monté sur le chariot d'une machine à diviser; on inscrivait le nombre marqué par l'index sur la règle chaque fois que l'observateur arrêtait le mouvement sur un maximum d'intensité. Voici les résultats obtenus par quatre observateurs différents dans une même région :

Blondlot.	Gutton.	Virtz.	Mascart.	Moyenne.
382,4	»	381	383,4	382,4
»	387,2	386,9	387	387,03
391,5	393	392	391	391,9
398,4	399	398,2	397	398,15

Dans une autre expérience, la machine a été déplacée de façon que le mouvement du chariot fût à peu près perpendiculaire aux rayons réfractés. Il a été convenu que l'opérateur ferait d'abord les pointés en marchant dans un sens, puis, après quelques tours de vis supplémentaires, reviendrait en sens contraire sur le même chemin. A chaque arrêt sur un maximum, je lisais la division de l'index à l'insu de l'observateur.

M. Blondlot a ainsi obtenu :

→	387,5	382,3	374	368,2	360,2	358	353,2
←	386,1	381,2	374,3	368,2	360,2	358,2	353,2
Moy.	386,8	381,75	374,15	368,2	360,2	358,1	353,2

La lampe Nernst s'étant ensuite éteinte par rupture du circuit, cette série a été interrompue; elle comportait d'ailleurs trop de lectures pour des personnes moins exercées.

Le prisme a été réglé sensiblement au minimum de déviation relatif à une nouvelle position de la machine, et l'on a réduit l'étendue de la région explorée, afin d'éviter la fatigue des observateurs.

Les lectures ont donné alors :

Blondlot....	→	375,6	370,4	363,4	356,2
»	←	375,3	370,3	363,4	356,2
Moyenne..		375,45	370,35	363,4	356,2
Gutton.....	→	»	371,4	364,2	356,1
»	←	374,8	367,4	361,3	356,6
Moyenne..		374,8	369,4	362,75	356,35
Virtz.......	→	374,9	369,8	364,6	357,6
»	←	374,6	371,6	364,3	358,2
Moyenne..		374,75	370,7	364,45	357,9

Mascart	→	»	372	»	356
»	←	376,5	370	»	356
Moyenne..		376,5	371		356

Pour donner une idée de l'exactitude des expériences, j'ajouterai que, dans le dernier cas, la déviation était voisine de 30° et que 1^{mm} de l'échelle correspondait à 4′ environ. Les conditions étaient de même ordre dans les autres séries. Les pointés de M. Blondlot, en particulier, sont toujours concordants à moins d'un demi-millimètre, sauf deux exceptions, de sorte que la position de chaque maximum était déterminée à moins de 2′ près, soit $\frac{1}{900}$ de la déviation.

C'est seulement à titre d'indication que j'ai reproduit mes observations personnelles, faites à l'improviste; il y faut en réalité une excellente vue et un apprentissage spécial. Sur l'ensemble des résultats, je m'abstiens de commentaire, laissant à chacun le soin de se former une conviction.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de la réaction du milieu sur l'activité de l'amylase et la composition des empois saccharifiés.* Note de MM. **L. Maquenne** et **Eug. Roux.**

On sait que l'addition progressive d'un acide à l'empois d'amidon commence par favoriser sa saccharification diastasique, puis la ralentit et l'empêche; mais on est encore dans l'ignorance absolue de la grandeur que doit avoir l'acidité ou l'alcalinité du mélange pour que la vitesse de la saccharification y atteigne sa valeur maxima.

Cette vitesse, dans les conditions ordinaires, est très variable, à ce point qu'une saccharification de fécule étant terminée en 30 à 45 minutes, celle de l'amidon de riz du commerce, toutes choses égales d'ailleurs, est encore incomplète après trois jours.

C'est en recherchant la cause de ces irrégularités que nous avons été conduits à examiner de plus près l'influence qu'exerce la réaction du milieu sur l'activité de l'amylase.

La raison pour laquelle cette influence est encore mal définie tient à ce que la plupart des auteurs qui se sont occupés de cette question ont employé comme indicateur la phtaléine du phénol, réactif beaucoup trop sensible en pareille circonstance, puisqu'il ne permet pas de distinguer les corps inertes, comme l'acide carbonique, de ceux qui, comme les acides puissants, sont capables à eux seuls d'hydrolyser l'amidon.

L'emploi de l'hélianthine s'impose ici, comme toutes les fois qu'il s'agit de mesurer une alcalinité ou une acidité forte; en fait il nous a conduits à des résultats nouveaux, d'une netteté remarquable et surtout des plus inattendus.

I. Tous les amidons et tous les extraits de malt que nous avons eus jusqu'à présent entre les mains possèdent une réaction alcaline, variable, pour 1^g d'amidon gélifié dans 50^{cm^3} d'eau pure, depuis 2 gouttes (blé, maïs, pois) jusqu'à 30 gouttes (riz commercial) d'acide sulfurique décinormal. Ces quantités correspondent respectivement à $9^{mg},8$ et 147^{mg} de SO^4H^2 par litre d'empois à 2 pour 100.

L'alcalinité de l'amidon est en grande partie due à la chaux qu'il absorbe pendant sa préparation; pour l'amidon de riz, dont nous venons de parler, elle a pu être réduite à une goutte d'acide décime par gramme, à la suite d'une simple digestion dans l'acide chlorhydrique dilué (1 pour 100 de HCl). A l'état normal, cet amidon renfermait 0,96 pour 100 de matières minérales; après *décalcification* il n'en contenait plus qu'une trace indosable, mais en a repris 0,1 pour 100 par immersion dans l'eau ordinaire. Cet amidon *recalcifié* présentait alors une alcalinité équivalente à 5 gouttes d'acide décinormal par gramme.

En général, les empois neutralisés *exactement* par l'acide sulfurique se saccharifient mieux que les empois normaux, mais on est encore loin de l'optimum, ainsi que l'on peut s'en convaincre en augmentant avec précaution la dose d'acide ajouté : la vitesse de saccharification s'accroît alors rapidement, pour diminuer bientôt, lorsqu'on s'approche du moment où le mélange empois + malt devient exactement neutre à l'hélianthine. Dès que ce mélange présente une réaction acide, la saccharification s'arrête : un premier point acquis est donc que celle-ci ne peut s'accomplir qu'en milieu franchement *alcalin*.

Il est facile, par un petit nombre de tâtonnements, de déterminer le point où la vitesse de saccharification atteint sa valeur maxima; le Tableau suivant résume les essais que nous avons poursuivis dans cette voie sur différentes espèces d'amidons, en nous aidant de l'iode pour reconnaître l'état d'avancement de la réaction.

Chaque expérience a porté sur 50^{cm^3} d'empois à 2 pour 100 d'amidon, additionnés de 10^{cm^3} d'extrait de malt à 10 pour 100 et saccharifiés vers 50°, dans un bain d'eau maintenu à température constante; l'alcalinité du malt seul correspondait exactement à 6 gouttes d'acide décinormal pour 10^{cm^3},

soit $0^{cm^3},3$. Les lettres font connaître la coloration fournie par l'iode dans chaque échantillon au bout du temps indiqué.

		Fécule.	Manioc.	Pois.	Maïs.	Blé.
Cendres pour 100		0,36	0,20	0,06	0,08	0,12
Alcalinité pour 1^g		3 gouttes	3 gouttes	2 gouttes	2 gouttes	2 gouttes
Durée de l'expérience		20 min.	20 min.	20 min.	1 h. 15 m.	2 h. 30 m.
Acide $\frac{N}{10}$ ajouté, en gouttes de $0^{cm^3},05$	0...	R	JR	JR	R	R
	3...	RJ	JR	J	J	J
	5...	JR	J	J	RJ	J
	7...	J	JR	JR	R	R
	9...	JR	R	R	V	RV
	11...	RJ	RV	RV	VB	VB
Dose d'acide la plus favorable.		7 gouttes	5 gouttes	4 gouttes	3 gouttes	4 gouttes

		Riz commercial.
Cendres pour 100		0,96
Alcalinité pour 1^g		30 g.
Durée de l'expérience		45 min.
Acide $\frac{N}{10}$ ajouté, en gouttes de $0^{cm^3},05$	28...	RV
	30...	R
	32...	JR
	34...	J
	36...	JR
	38...	R
Dose d'acide la plus favorable.		34 g.

		Riz décalcifié.	Riz recalcifié.
Cendres pour 100		0,00	0,10
Alcalinité pour 1^g		1 g.	5 g.
Durée de l'expérience		20 min.	20 min.
Acide $\frac{N}{10}$ ajouté, en gouttes de $0^{cm^3},05$	0...	R	B
	3...	J	R
	5...	R	JR
	7...	RV	J
	9...	V	R
	11...	VB	V
Dose d'acide la plus favorable.		3 g.	7 g.

Si l'on fait la somme de tous ces nombres, on trouve que la quantité d'acide nécessaire pour obtenir le plus rapidement possible la teinte jaune limite a été de 67 gouttes, alors que la neutralisation exacte des huit échantillons d'empois n'en exigeait que 48. La différence 19 représente les 0,39 de la quantité d'acide saturant les 80^{cm^3} d'extrait de malt employé; on peut donc dire que, *pour avoir une saccharification rapide, il faut d'abord saturer l'empois, puis ajouter au malt une quantité d'acide sulfurique égale au $\frac{1}{3}$ ou aux $\frac{2}{5}$ de celle qui pourrait le neutraliser complètement*. Cette conclusion est d'accord avec les résultats obtenus dans chacun des cas particuliers dont nous venons de donner le détail.

L'expérience conduite suivant ces prescriptions sur des empois d'amidon de riz à 1, 2 ou 3 pour 100 nous a permis de faire en moins d'une heure

des saccharifications qui, autrement, auraient exigé plusieurs jours. Ajoutons que l'acide sulfurique peut être, sans inconvénient, remplacé par de l'acide chlorhydrique, mais non par de l'acide acétique, dont la réaction sur l'hélianthine n'est pas suffisamment nette pour donner lieu à des mesures précises.

Ces résultats montrent qu'on arrive ainsi à produire une surexcitation manifeste de l'activité diastasique; ceux qu'il nous reste à exposer vont nous apprendre que cette hyperactivité ne se traduit pas seulement par un accroissement de vitesse de la saccharification, mais qu'elle a aussi pour effet de modifier profondément son processus chimique.

II. O'Sullivan, puis Brown et Morris, ont fait voir que la proportion de maltose qui se forme dans l'action du malt sur l'empois dépend, entre certaines limites de température, de l'énergie de la diastase, ou plutôt de la dextrinase qui s'y trouve. Jusque vers 60° cette proportion reste à peu près constante et voisine de 80 pour 100, ainsi que nous avons eu maintes fois l'occasion de le vérifier nous-mêmes, lorsque l'empois et le malt sont pris à l'état normal. Mais, ainsi que nous venons de le montrer, l'énergie de ces diastases est encore accrue par une légère addition d'acide; il était, par suite, à prévoir que la proportion de maltose devait en être affectée dans le même sens.

L'expérience montre qu'en effet elle augmente considérablement.

Si l'on répète avec un extrait de malt *activé*, c'est-à-dire mis en présence de la quantité d'acide sulfurique reconnue nécessaire pour obtenir la vitesse de saccharification maxima, les expériences qui ont permis à l'un de nous de déterminer la valeur du rapport $\frac{M}{A}$ pour les principales variétés d'amidons naturels, on arrive aux résultats suivants que, pour faciliter la comparaison, nous mettons en regard de ceux qu'on obtient, à la même température et pour la même concentration, avec des empois et des extraits de malt normaux. La marche suivie dans ces essais a été d'ailleurs exactement la même que celle qui a été décrite dans une de nos précédentes Communications [1].

	Maltose formé pour 100 d'amidon sec.		Amidon maltosifié pour 100 d'amidon dissous.	
	Malt ordin.	Malt activé.	Malt ordin.	Malt activé.
Fécule.........	82,8	96,8	78,5	91,7
Riz............	83,8	93,0	79,4	88,1

(1) Eug. Roux, *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 95.

	Maltose formé pour 100 d'amidon sec.		Amidon maltosifié pour 100 d'amidon dissous.	
	Malt ordin.	Malt activé.	Malt ordin.	Malt activé.
Maïs	86,0	94,0	81,5	89,1
Manioc	79,1	97,3	75,0	92,2
Blé	87,1	90,4	82,5	85,7
Pois	82,9	96,6	78,6	91,5

Partout, et surtout quand la réaction s'accomplit rapidement, la quantité de sucre formé est plus grande avec la diastase activée qu'avec la diastase normale, tellement que, dans le cas du manioc, la saccharification a pu atteindre les 0,922 de la matière mise en œuvre.

Un pareil accroissement des produits réducteurs ne peut s'expliquer que par les trois hypothèses suivantes : ou bien l'amidon renferme plus de 80 pour 100 d'amylose, ou bien les substances qui accompagnent celle-ci (amylopectine et autres) sont transformables comme elle en maltose lorsque la diastase possède son maximum d'énergie, ou, enfin, le maltose qui se forme d'abord est hydrolysé à son tour par quelque diastase parasite (maltase?) dont la présence resterait masquée dans l'extrait de malt ordinaire.

L'absence complète de glucose dans les produits obtenus prouve que cette dernière manière de voir n'est pas exacte. Le sucre qui se forme paraît être, d'après l'aspect de ses cristaux et ceux de son osazone, uniquement constitué par du maltose, identique à celui que l'on retire d'un empois saccharifié quelconque; le phénomène qui se passe ici est donc du même ordre que celui qui s'observe lorsqu'on compare deux saccharifications faites, la première à 70°, la seconde à 60°, par exemple, d'où il suit qu'ils doivent l'un et l'autre résulter d'une même cause primordiale : un accroissement d'activité de la diastase. C'est ainsi que nous sommes amenés à admettre la première hypothèse, comme paraissant la plus vraisemblable, la plus simple et la plus conforme aux faits observés; elle vient notamment confirmer, de la façon la plus heureuse, le principe de la pluralité des amyloses sur lequel nous avons déjà insisté à plusieurs reprises.

En dehors des applications que ce nouveau mode opératoire, en augmentant notablement la production du sucre, peut trouver dans les industries qui ont pour base la saccharification de l'amidon, les résultats que nous venons d'exposer entraînent des conséquences fort importantes en ce qui concerne la constitution de l'amidon naturel. Nous avions déjà démontré que, loin d'être une impureté, comme on le croyait avant nous, l'amylose

constitue la partie essentielle de la matière amylacée et nous en avions évalué la proportion à 80-82 pour 100, en nous fondant sur les données universellement admises. Nos dernières recherches nous conduisent à élever cette proportion jusqu'à 90 et même 92 pour 100, chiffres qui se rapprochent de ceux que donne l'amidon artificiel ou amylose purifiée.

De pareilles variations dans le taux du sucre formé condamnent évidemment tous les procédés de dosage de l'amidon qui reposent sur la détermination du maltose contenu dans ses produits de saccharification diastatique.

Ces mêmes variations s'observent avec toutes les variétés d'amidon, ce qui confirme les conclusions de notre dernière Note, relatives à l'unité naturelle de cette substance (Roux, *loc. cit.*); il résulte enfin de là que l'amylopectine ou mucilage de l'empois ne s'y rencontre qu'en quantité relativement faible, à moins pourtant que cette amylopectine ne soit elle-même une combinaison complexe renfermant de l'amylose, que la diastase arrive à dédoubler quand elle est devenue suffisamment active.

L'existence de ce corps gélatineux reste établie par le fait expérimental que la potasse ne dissout qu'en partie l'amidon naturel, alors qu'elle dissout en totalité l'amylose pure; nos conclusions antérieures sur la constitution de l'empois ne sont donc aucunement infirmées par ces nouveaux résultats, dont l'intérêt est surtout d'ordre quantitatif.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Observations au sujet du composant* $\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}(OH)$ *des alcools tertiaires*. Note de M. **Louis Henry**.

I, La fonction *alcool* réside, dans son expression la plus simple, dans le composant $\cdot\dot{C}(OH)$ des alcools tertiaires et notamment du *triméthylcarbinol* $(H^3C)^3\cdot\dot{C}(OH)$, le type parfait de cette classe de composés.

Ces alcools sont assimilables aux alcalis caustiques $\dot{R}\cdot OH$ et, à ce titre, peuvent servir aussi de trait d'union entre la Chimie minérale et la Chimie organique.

Pour justifier ce rapprochement et caractériser *fonctionnellement* les alcools tertiaires, deux corps sont particulièrement à signaler, l'*acide chlorhydrique* HCl et le *chlorure d'acétyle* $(H^3C - CO)Cl$.

L'action salifiante de l'acide HCl sur un alcali libre est rapide jusqu'à être instantanée et complète. Avec le chlorure d'acétyle, un alcali fournit un chlorure et de l'acide acétique.

Il en est de même du triméthylcarbinol $(H^3C)^3 - C(OH)$ que je pren-

drai comme exemple d'alcool tertiaire. On sait avec quelle rapide intensité il s'éthérifie par l'acide HCl gazeux, dès la température ordinaire. Introduit dans l'acide HCl aq. fumant ([1]), il s'y dissout d'abord pour s'en séparer peu après à l'état d'éther chlorhydrique $(H^3C)^3 \cdot CCl$ constituant une couche liquide surnageante. Avec le chlorure d'acétyle, le triméthyl-carbinol se transforme, comme l'on sait, en éther chlorhydrique, avec formation d'acide acétique libre.

S'il le fallait, on pourrait trouver une nouvelle analogie entre les alcalis caustiques et les alcools tertiaires dans l'action des métaux alcalins; la difficulté extrême qu'il y a à faire le triméthyl-carbinol sodé, par l'action directe du sodium libre, rappelle bien l'inertie absolue de ce métal sur son hydroxyde Na·OH, la soude caustique.

II. La présence d'éléments ou radicaux étrangers fixés sur le carbone du composant $\dot{\cdot C}(OH)$ modifie profondément la nature *fonctionnelle* de l'hydroxyle — OH « alcool ».

J'ai spécialement en vue, en ce moment, la présence de l'hydrogène. On peut en fixer *un*, *deux* et jusqu'à *trois* atomes pour constituer les systèmes $H\dot{C}\cdot(OH)$, $H^2C\cdot(OH)$ dans les composés polycarbonés, respectivement alcools *secondaire* et *primaire*, et la molécule $H^3C\cdot(OH)$, dans les composés monocarbonés, l'*alcool méthylique* lui-même.

La présence de l'hydrogène dans le voisinage immédiat de l'*hydroxyle* rapproche fonctionnellement celui-ci de l'état dans lequel il se trouve dans l'eau elle-même H·OH et c'est à l'*eau* plutôt qu'aux alcalis caustiques qu'il faut rattacher prochainement l'alcool méthylique $H^3C\cdot OH$ ainsi que ses dérivés mono- et bi-substitués, les *alcools primaires* et *secondaires*.

L'acide chlorhydrique HCl s'y fixe en effet, comme il se fixe sur l'eau ([2]) et ce n'est que sous l'effort de la chaleur, d'une chaleur plus ou moins intense et plus ou moins prolongée, que se produit l'*éthérification chlorhydrique*.

Avec le chlorure d'acétyle ([3]), ces alcools réagissent vivement, dégagent du gaz acide HCl et se transforment en *éthers acétiques*, la réaction est assez

---

([1]) A 40 pour 100 environ.

([2]) On connaît des hydrates cristallins répondant aux formules HCl, $2H^2O$ et HBr, $2H^2O$. Il est bien remarquable que l'acide bromhydrique forme avec la molécule des glycols éthylénique et triméthylénique des combinaisons cristallines répondant à ce type, 1^{mol} de glycol équivalant à 2^{mol} d'eau (W. Mokiewsky).

([3]) Et en général avec les chlorures négatifs — CO·Cl.

nette pour constituer une méthode de préparation fort expéditive de cette classe d'éthers.

III. On sait combien sont modifiées les aptitudes réactionnelles des alcools primaires et des alcools secondaires par le voisinage de composants carbonés renfermant des éléments négatifs. L'acide et l'anhydride acétiques qui ont servi à mesurer l'intensité de cette modification ne sont pas susceptibles de nous renseigner sur cet objet, quant aux alcools tertiaires, à cause de l'instabilité relative de ceux-ci, dans les conditions de température où se réalisent ces réactions. Et cependant le composant $\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}(OH)$ est aussi affecté, et parfois puissamment, dans sa manière d'agir, par ce voisinage.

Je ne m'occuperai ici de cette question qu'en ce qui concerne le chlore, l'azote et l'oxygène.

a. Voisinage des composants chlorés : $\cdot CH^2Cl$, $HCCl^2$, $H\dot{C}Cl$, $\cdot CCl^3$, etc. — En général, le voisinage immédiat d'un composant chloré déprime l'aptitude à l'éthérification chlorhydrique directe du composant $\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}(OH)$, alcool tertiaire. Cette influence est d'autant plus puissante qu'elle s'exerce par un nombre d'atomes de chlore plus considérable.

On s'assure de la vérité de ces propositions en comparant l'action de l'acide chlorhydrique fumant sur le triméthyl-carbinol $(H^3C)\cdot C(OH)$ intact avec celle qu'en subissent ses trois dérivés chlorés (¹) :

$H^3C\ CH^3$	$H^3C\ CH^3$	$H^3C\ CH^3$
$\diagdown\diagup$	$\diagdown\diagup$	$\diagdown\diagup$
$C(OH)$	$C(OH)$	$C(OH)$
$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH^2Cl	$CHCl^2$	CCl^3
Éb. 128°-129°	Éb. 151°	Éb. 167°

L'acide HCl aq. fumant dissout encore d'une manière permanente le dérivé monochloré; mais, pour en déterminer l'éthérification chlorhydrique, il faut un certain degré d'échauffement, en dessous de 100°; la dichlorhydrine isobutylénique formée $(H^3C)^2\cdot CCl - CH^2Cl$, éb. 108°-109°, apparaît sous forme d'une couche soluble surnageante (²).

(¹) Ces trois dérivés chlorés s'obtiennent tout aussi aisément, par la réaction de Grignard, à l'aide des dérivés chlorés, mono, bi et tri de l'éther acétique, qu'à l'aide des dérivés chlorés correspondants de l'acétone biméthylique. Je n'ai pas eu à ma disposition jusqu'ici de l'acétone trichlorée $CCl^3 - CO.CH^3$; c'est la seule que je n'aie pas pu mettre en réaction.

(²) On sait quelle résistance puissante offrent à l'éthérification chlorhydrique di-

Quant aux triméthyl-carbinols bichloré $H\dot{C}Cl^2$ et trichloré $\dot{C}Cl^3$, ils ne sont plus directement éthérifiables par l'acide chlorhydrique; ils se séparent de l'acide HCl aq. tout chargés de cet acide.

La répartition de deux atomes de chlore sur deux groupements *méthyle*, voisins de $\cdot\dot{C}(OH)$, détermine dans la manière d'agir de cet hydroxyle la même modification que le composant unique bichloré $CHCl^2$. Sont dans le cas les dichlorhydrines glycériques méthylée et éthylée [1] :

$$\begin{matrix} ClCH^3 \\ ClCH^2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH^3 \quad\ldots\ldots\ldots\quad \text{Éb. } 174^\circ\text{-}175^\circ$$

$$\begin{matrix} ClCH^2 \\ ClCH^3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH^2-CH^3 \quad\ldots\ldots\ldots\quad \text{Éb. } 189^\circ$$

L'acide chlorhydrique fumant dissout encore temporairement les dichlorhydrines, mais elles s'en échappent sous forme d'un liquide huileux, insoluble et plus dense que l'eau.

Il existe, comme je l'ai indiqué plus haut, une sorte d'antagonisme entre l'action de HCl et celle du chlorure d'acétyle. C'est ainsi que, soumises à l'action du chlorure d'acétyle, les dichlorhydrines glycériques méthylée et éthylée sont transformées en leurs acétates, de même que les alcools pseudobutyliques bi et trichlorés

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)CHCl^2 \quad \text{et} \quad \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CCl^3.$$

Ainsi ont été obtenus les acétates suivants :

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!>\!C(O\cdot Ac)-CHCl^2\ (^2) \quad\ldots\ldots\ldots\quad \text{Éb. } 174^\circ\text{-}175^\circ$$

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!>\!C(O\cdot Ac)-CCl^3 \quad\ldots\ldots\ldots\quad \text{Éb. } 191^\circ\ (^3)$$

$$\begin{matrix} ClCH^2 \\ ClCH^2 \end{matrix}\!\!>\!C(O\cdot Ac)\cdot CH^2-CH^3 \quad\ldots\ldots\ldots\quad \text{Éb. } 210^\circ$$

---

recte les composants $H^2\dot{C}(OH)$ et $\dot{C}H(OH)$ du glycol éthylénique et du glycol propylénique en présence de $H^2Cl.Cl$ dans les monochlorhydrines de ces deux glycols. Cette différence met bien en lumière combien un hydroxyle ·OH alcool *tertiaire* diffère d'un hydroxyle alcool *primaire* et alcool secondaire.

[1] Ces corps résultent de la réaction de $CH^3\cdot Mg\cdot Br$ ou $C^2H^5\cdot Mg\cdot Br$ sur l'acétone bichlorée symétrique $ClCH^2-CO-CH^2Cl$.

[2] $Ac = CH^3-CO$.

[3] Willgerodt.

Mais cette influence modificatrice ne s'exerce que dans un rayon d'une étendue fort restreinte, du moins en ce qui concerne le composant $\dot{C}H^2Cl$, le seul que j'aie pu apprécier expérimentalement sous ce rapport. L'intercalation dans le complexe $> C(OH) - CH^2Cl$ d'un seul atome de carbone qui en écarte les deux composants suffit déjà pour la faire disparaître, sinon totalement, tout au moins en grande partie. C'est ce que montre d'une manière intéressante la monochlorhydrine en C^5 de formule

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!>\!C(OH) - CH^2 - CH^2Cl \ldots\ldots\ldots\ldots \quad \text{Éb. } 166^\circ$$

qui provient, par la réaction de Grignard, des éthers de l'*acide β-chloropropionique* $ClCH^2 \cdot CH^2 \cdot CO(OH)$. Dissoute dans l'acide HCl aq. fumant, elle s'en sépare après peu d'instants, subissant déjà à froid l'éthérification chlorhydrique, alors que son isomère, le dérivé continu

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!>\!C(OH) \cdot CHCl \cdot CH^3,$$

qui provient de l'acide α-chloropropionique $H^3C \cdot CHCl \cdot CO(OH)$, nécessite, pour s'éthérifier, une chaleur d'environ 60°.

La chlorhydrine discontinue en C^6,

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!>\!C(OH) - CH^2 - CH^2 \cdot CH^2Cl \ (^1),$$

qui provient de l'acide butyrique normal γ chloré $ClCH^2 \cdot (CH^2)^2 \cdot CO(OH)$ et où les deux composants $\cdot\dot{C}(OH)$ et $H^2\underset{\cdot}{C}Cl$ sont séparés par deux atomes de carbone, subit l'action éthérifiante de HCl aq. fumant plus facilement encore que son homologue en C^5.

IV. Le composant *nitrilique* $\cdot CN$ est l'équivalent du composant *chloroformique* $\cdot CCl^3$. Aussi les nitriles-alcools tertiaires renfermant le système double $NC - C(OH) <$ sont-ils aussi insensibles, quant au composant alcool $- C(OH) <$, à l'action de l'acide chlorhydrique fumant qui affecte exclusivement le composant $\cdot CN$ et, en présence du chlorure d'acétyle, ils se transforment, en dégageant du gaz HCl, en acétates, composés distillables comme tels alors que leurs correspondants alcools ne le sont nulle-

---

(1) Cette chlorhydrine n'est pas distillable; chauffée, elle se transforme principalement en $\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!>\!C = CH - CH^2 - CH^2Cl$. Éb. 135°.

ment. Voici les composés de cette espèce signalés dans mon Mémoire *Sur les nitriles-alcools* (1).

$$\begin{matrix}H^3C\\H^3C\end{matrix}\Big> C(O\cdot Ac) - CN\ (^2) \ldots\ldots \quad \text{Éb. } 180^\circ\text{-}182^\circ$$

$$\begin{matrix}H^3C\\H^3C - CH^2\end{matrix}\Big> C(O\cdot Ac) - CN \ldots\ldots \quad \text{Éb. } 195^\circ$$

$$\begin{matrix}H^3C\cdot CH^2\\H^3C\cdot CH^2\end{matrix}\Big> C(O\cdot Ac) - CN \ldots\ldots \quad \text{Éb. } 212^\circ$$

$$\begin{matrix}H^3C\\ \begin{matrix}H^3C\\H^3C\end{matrix}\Big> CH\end{matrix}\Big> C(O\cdot Ac) - CN \ldots\ldots \quad \text{Éb. } 212^\circ$$

Aucun nitrile-alcool tertiaire discontinu $NC - (C)^n - C(OH) <$ n'est connu aujourd'hui.

V. J'arrive à l'influence modificatrice de l'oxygène.

Le cas le plus simple à considérer serait celui des alcools tertiaires acétoniques renfermant le complexe

$$> C(OH) - CO - \quad \text{et} \quad > C(OH) - (C)^n - CO -.$$

Je crois qu'il n'existe en ce moment aucun composé de cette nature, mais on en possède renfermant d'autres systèmes, analogues en une certaine manière, susceptibles de démontrer la puissante influence des composants oxygénés sur les qualités fonctionnelles du composant alcool tertiaire $\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}(OH)$ voisin. Ce sont les éthers des acides alcools tertiaires continus, correspondant aux nitriles-alcools $NC - C(OH) <$ qui résultent de l'addition de HCN aux cétones. Comme leurs nitriles $NC - C(OH) <$, ces éthers $(C^nH^{2n+1}O)CO - C(OH) <$ sont inertes, dans les conditions ordinaires vis-à-vis de l'acide HCl aq. fumant, du moins quant au composant $\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}(OH)$ et, en présence du chlorure d'acétyle, ils se transforment laborieusement en *acétates* $(C^nH^{2n+1}O)CO - C(O\cdot Ac) <$ avec dégagement de gaz HCl.

L'exemple le plus intéressant et en même temps le plus ancien de ce fait nous est fourni par l'acide citrique dont l'éther triéthylique est transformé par le chlorure d'acétyle en son acétate

$$(Ac\cdot O)C\begin{cases}CH^2 - CO(OC^2H^5)\\CO(OC^2H^5)\\CH^2 - CO(OC^2H^5)\end{cases} \quad (^3).$$

(1) Tome LVII des *Mémoires in-8° de l'Académie royale de Bruxelles.*

(2) $Ac = CO\cdot CH^3$.

(3) Wislicenus en 1864.

Le diéthylglycolate d'éthyle $\begin{matrix} CH^3\cdot CH^2 \\ CH^3\cdot CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CO(OC^2H^5)$ se comporte de la même manière, alors que l'alcool tertiaire simple, le *diéthylméthylcarbinol* $\begin{matrix} CH^3\cdot CH^2 \\ CH^3\cdot CH^2 \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH^3$, qui correspond à ces deux composés, fournit avec le même réactif son éther chlorhydrique

$$\begin{matrix} CH^3\cdot CH^2 \\ CH^3\cdot CH^2 \end{matrix}\!\!>\!CCl-CH^3$$

(Éb. 119°) et de l'acide acétique.

On est autorisé à admettre que le rayon d'influence du composant carboxyle OC — OH est restreint au voisinage immédiat du composant alcool ·C(OH). On sait en effet que l'acide *triméthyl-éthylène-lactique*

$$\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!>\!C(OH)-CH\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CO(OH) \end{matrix}$$

s'éthérifie déjà à froid par l'acide bromhydrique HBr en formant l'acide *bromodiméthylbutyrique* $\begin{matrix} H^3C \\ H^3C \end{matrix}\!\!>\!CBr-CH\!<\!\begin{matrix} CH^3 \\ CO(OH) \end{matrix}$ (1).

Ce sont ensuite les acides eux-mêmes, dans leur composant caractéristique le *carboxyle* $\cdot C\!\!<\!\begin{matrix} {/\!\!/}O \\ OH \end{matrix}$. J'ai surtout en vue en ce moment le plus simple d'entre eux parmi les polycarbonés, à savoir l'*acide acétique* $H^3C-C\!\!<\!\begin{matrix} {/\!\!/}O \\ OH \end{matrix}$. Ici l'influence du voisinage si prochain de l'oxygène sur l'hydroxyle ·OH est assez puissante pour en changer le signe fonctionnel et de cet hydroxyle « alcool » faire de l'hydroxyle « acide ».

A l'instar des alcools primaires et notamment de son correspondant, l'alcool éthylique $H^3C-CH^2(OH)$, l'acide acétique réagit intensément avec le sodium; il s'ajoute aux hydracides halogénés HCl, HBr qui s'y dissolvent et qui l'éthérifient, c'est-à-dire le transforment en son chlorure CH^3-COCl, etc., en présence d'un agent susceptible d'absorber l'eau, tel que P^2O^5; enfin, avec le chlorure d'acétyle, il dégage, comme l'alcool lui-même, de l'acide HCl gazeux et se convertit en son éther acétique, c'est-à-dire en *anhydride acétique* $H^3C-C\!\!<\!\begin{matrix} {/\!\!/}O \\ (O\cdot Ac) \end{matrix}$.

On le voit, le parallèle est complet.

---

(1) Voir Beilstein, *Supplément*, t. I, p. 228.

VI. On a qualifié autrefois les alcools tertiaires de « pseudo-alcools », c'est-à-dire de faux alcools. Si sous le nom d'« alcools » il faut entendre les bases hydroxylées formées par le carbone, on peut se demander si ces pseudo-alcools ne sont pas les véritables alcools, puisque seuls ils sont fonctionnellement analogues et équivalents aux alcalis caustiques $\dot{R}.OH$, les bases « par excellence » de la Chimie minérale. Cela étant, ne sont-ce pas les alcools tertiaires, dans leur représentant le plus simple, le triméthylcarbinol $(H^3C)^3 \cdot C(OH)$, qui méritent de porter le titre d'alcools « par excellence », selon le langage d'Hofmann, avec plus de droits que l'alcool méthylique $H^3C — OH$, l'alcool éthylique $H^3C — CH^2(OH)$, etc. ?

Si l'on tient compte des faits que je viens de relater et sur lesquels j'attire l'attention des chimistes, on peut se demander aussi si l'acide acétique et son anhydride sont vraiment les réactifs les mieux appropriés et par conséquent les réactifs à choisir pour apprécier, déterminer et préciser l'intensité du caractère « alcool » dans la classe si importante des nombreux composés qui portent ce nom.

S. A. S. le Prince **de Monaco** fait hommage à l'Académie du Fascicule XXXI des *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht*, par Albert Ier, Prince souverain de Monaco, publiés sous sa direction, avec le concours de M. Jules Richard.

Ce fascicule a pour titre : *Description des encéphales de* Grampus griseus *Cuv., de* Steno frontatus *Cuv., et de* Globicephalus melas *Traill,* provenant des campagnes du yacht *Princesse-Alice,* par Auguste Petit.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Les deux premiers fascicules des *Annales de Paléontologie,* publiées sous la direction de Marcellin Boule. (Présenté par M. A. Gaudry.)

MM. **A. Lieben** et **A. Binet du Jassonneix** adressent des remercîments à l'Académie pour les distinctions accordées à leurs travaux.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les intégrales infiniment voisines des équations aux dérivées partielles*. Note de M. E. **Goursat**.

1. Quand on cherche à étendre aux équations aux dérivées partielles les théorèmes établis par M. Poincaré pour les équations différentielles ordinaires (*Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, t. I, Chap. II), on est arrêté tout d'abord par des difficultés tenant à ce que les coefficients des séries que l'on veut obtenir sont déterminés par des équations linéaires aux dérivées partielles et non par des équations différentielles linéaires à une seule variable indépendante. Mais les plus grosses difficultés disparaissent si les intégrales supposées connues, qui correspondent à des valeurs nulles des paramètres, sont rapportées à leurs lignes *caractéristiques*. En supposant remplie cette condition, on obtient des propositions analogues aux théorèmes de M. Poincaré, que j'énoncerai en me bornant d'abord aux fonctions analytiques.

2. Soit

$$(1) \qquad \frac{\partial z}{\partial x} = F(x, y_1, y_2, \ldots, y_n, z, q_1, q_2, \ldots, q_n, \lambda), \qquad q_i = \frac{\partial z}{\partial y_i}$$

une équation aux dérivées partielles où $x, y_1, y_2, \ldots, y_n$ sont des variables indépendantes et λ un paramètre variable. On suppose que le second membre de cette équation peut être développé en série entière, ordonnée suivant les puissances de $z, q_1, q_2, \ldots, q_n, \lambda$, dont les coefficients sont des fonctions holomorphes des variables $x, y_1, y_2, \ldots, y_n$, lorsque ces variables décrivent respectivement dans leurs plans des domaines connexes D_x, $D_{y_1}, \ldots, D_{y_n}$; de plus cette série est convergente, quelles que soient les valeurs de $x, y_1, y_2, \ldots, y_n$ dans ces domaines, pourvu que les modules de $z, q_1, q_2, \ldots, q_n, \lambda$ ne dépassent pas un nombre positif η; elle ne renferme aucun terme indépendant de $z, q_1, q_2, \ldots, q_n, \lambda$, et les termes du premier degré ne renferment que z et λ. On peut alors se proposer de développer suivant les puissances de λ l'intégrale de l'équation (1) qui s'annule pour $x = 0$, quelles que soient les valeurs de $y_1, y_2, \ldots, y_n, \lambda$, et l'on trouve une série

$$(2) \qquad z = \varphi_1 \lambda + \varphi_2 \lambda^2 + \ldots + \varphi_n \lambda^n + \ldots,$$

satisfaisant formellement à l'équation (1), et dont tous les coefficients sont

des fonctions holomorphes des variables $x, y_1, y_2, \ldots, y_n$, dans les domaines considérés, pourvu que D_x soit *simplement connexe*. La convergence de ce développement résulte de la proposition suivante :

A tout système de domaines $D'_x, D'_{y_1}, \ldots, D'_{y_n}$, intérieurs respectivement aux domaines $D_x, D_{y_1}, \ldots, D_{y_n}$, on peut faire correspondre un nombre positif η tel que l'intégrale en question soit une fonction holomorphe des variables x, $y_1, y_2, \ldots, y_n, \lambda$, lorsque les variables $x, y_1, y_2, \ldots, y_n$ décrivent respectivement les domaines $D'_x, D'_{y_1}, \ldots, D'_{y_n}$, pourvu que le module de λ reste inférieur à η.

Le théorème s'étend aussi aux systèmes d'équations simultanées du premier ordre et, au lieu d'un seul paramètre, on pourrait en supposer un nombre quelconque.

3. Considérons encore une équation aux dérivées partielles du second ordre

$$s = F(x, y, z, p, q, r, t, \lambda) \tag{3}$$

à deux variables indépendantes, dont le second membre peut être développé en série entière ordonnée suivant les puissances de z, p, q, r, t, λ, dont les coefficients sont des fonctions holomorphes des deux variables x et y lorsque ces variables décrivent respectivement dans leurs plans des domaines simplement connexes D_x et D_y. Cette série est convergente, quelles que soient les valeurs de x et de y dans ces deux domaines, pourvu que les modules de z, p, q, r, t, λ ne dépassent pas certaines limites, et elle ne renferme aucun terme indépendant ni aucun terme du premier degré en r et t, de façon que les droites $x = C$, $y = C'$ forment les deux systèmes de caractéristiques de l'intégrale particulière $z = 0$, qui correspond à la valeur $\lambda = 0$ du paramètre. Dans ces conditions, on peut se proposer de développer suivant les puissances de λ l'intégrale de l'équation (3) qui se réduit à zéro pour $x = 0$, quels que soient y et λ, et qui est nulle aussi pour $y = 0$, quels que soient x et λ; on obtient un développement qui satisfait formellement à l'équation (3) et dont tous les coefficients sont des fonctions holomorphes de x et de y, lorsque ces variables décrivent respectivement les domaines D_x, D_y. La convergence de ce développement résulte encore de la proposition suivante :

Soient D'_x et D'_y deux domaines intérieurs respectivement à D_x et à D_y; on peut leur faire correspondre un nombre positif η tel que l'intégrale précédente soit une fonction holomorphe de x, y, λ, lorsque les variables x et y décrivent respectivement les domaines D_x, D_y, pourvu que $|\lambda|$ soit inferieur à η.

La démonstration de ces théorèmes et d'autres plus généraux sera développée dans un Mémoire plus étendu.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur une famille de réseaux conjugués à une même congruence.* Note de M. E. MERLIN.

Considérons, dans l'espace à n dimensions, deux réseaux tels que, aux points correspondants A et B, les tangentes aux courbes correspondantes se coupent en deux points variables P et Q. On peut choisir les coordonnées homogènes x_i et y_i de A et B, de manière que l'on ait ([1])

$$(1) \qquad \frac{\partial y_i}{\partial u} = h\frac{\partial x_i}{\partial u}, \qquad \frac{\partial y_i}{\partial v} = l\frac{\partial x_i}{\partial v} \qquad (i = 1, \ldots, n+1).$$

Il existe une ∞^1 de réseaux conjugués à la congruence des droites A et B et tels que, en un des points $C(z_i)$ d'intersection avec AB, le plan tangent à l'un quelconque des réseaux passe par PQ. On a en effet

$$z_i = y_i + \lambda x_i, \qquad \lambda = \text{constante}.$$

Nous nous sommes proposé de chercher combien, parmi les réseaux de la famille considérée, il peut y en avoir à invariants égaux. Nous ne parlerons pas des cas évidents où les droites AB sont concourantes, ou engendrent une congruence dont les deux nappes focales se réduisent à des lignes.

A. — Le lieu des arêtes de rebroussement des développables u = const., par exemple, se réduit seul à une ligne. Trois cas peuvent seulement se présenter :

1° *Tous les réseaux sont à invariants égaux.* — Ils sont formés par des courbes de contact de cônes ou de cylindres circonscrits.

2° *Le réseau* (A), *par exemple, est seul à invariants égaux.* — (A) est formé de courbes de contact de cônes ou de cylindres circonscrits. Sur les autres réseaux, les lignes u = const. sont des courbes de contact de cônes ou de cylindres circonscrits et, le long des lignes v = const., les plans osculateurs aux lignes u = const. passent par un point fixe.

3° *Aucun réseau n'est à invariants égaux.*

B. — Aucune nappe focale ne se réduit à une ligne. *En général, les fa-*

([1]) Voir G. DARBOUX, *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, t. II, p. 228.

milles considérées ne possèdent pas de réseaux à invariants égaux. Elles peuvent toutefois en posséder un, deux, trois, quatre ou cinq. S'il en existe cinq, tous les réseaux de la famille sont à invariants égaux.

Indiquons les résultats que nous avons obtenus quand un ou plusieurs réseaux sont à invariants égaux.

1° *Un réseau* (A), *par exemple, est à invariants égaux.* — On choisit (A); le problème s'achève par quadratures, si l'on connaît h et l, dont les valeurs les plus générales dépendent de l'intégration de l'équation de Laplace relative à (A).

2° *Deux réseaux au moins,* (A) *et* (B) *par exemple, sont à invariants égaux.* Posons

$$x_i = e^{\varphi}\theta_i,$$

θ_i désignant une solution quelconque de l'équation

$$(2) \qquad \frac{1}{\theta}\frac{\partial^2\theta}{\partial u\,\partial v} = \frac{1}{e^{-\varphi}}\frac{\partial^2 e^{-\varphi}}{\partial u\,\partial v}.$$

On aura, pour déterminer y_i à l'aide de (1),

$$h = \mathrm{U}(u).e^{\chi-\varphi}, \qquad l = \mathrm{V}(v).e^{\chi-\varphi},$$

χ et φ sont des fonctions convenablement choisies. On doit distinguer trois cas :

a. $\mathrm{U}(u) = u$, $\mathrm{V}(v) = v$. — Soit $\pi(u, v)$ la solution la plus générale de l'équation $\mathrm{E}\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = 0$, dont dépend la détermination des surfaces qui admettent pour représentation sphérique de leurs lignes de courbure deux systèmes de coniques homofocales [1], φ et χ seront définies par les formules

$$\varphi = \frac{\partial^2\pi(u^2, v^2)}{\partial u\,\partial v},$$

$$\chi = \frac{v}{u}\frac{\partial^2\pi(u^2, v^2)}{\partial u\,\partial v} - \frac{1}{u}\frac{\partial\pi(u^2, v^2)}{\partial u} = \frac{u}{v}\frac{\partial^2\pi(u^2, v^2)}{\partial u\,\partial v} - \frac{1}{v}\frac{\partial\pi(u^2, v^2)}{\partial v}.$$

Pour achever le problème à l'aide de quadratures, il restera à intégrer l'équation (2), où φ a la valeur précédente.

b. $\mathrm{U}(u) = u$, $\mathrm{V}(v) = 1$. — On trouve

$$(3) \qquad \varphi = \mathfrak{V}(v)\frac{u}{\sqrt{u^2-1}} + \mho'(u), \qquad \chi = \mathfrak{V}(v)\frac{1}{\sqrt{u^2-1}} + u\mho'(u) - \mho(u).$$

[1] Voir G. Darboux, *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, t. II, p. 70.

x_i et y_i s'obtiendront par quadratures, si l'on sait intégrer (2) où φ a la forme (3).

c. $U(u)=a$, $V(v)=b$, a et b désignant des constantes distinctes. — On obtient

$$\varphi = av - bu, \qquad \chi = bv - au.$$

L'équation (2) se ramène à l'équation connue $\dfrac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y} = z$.

3° *Trois réseaux et trois seulement sont à invariants inégaux.* — On choisira pour les coordonnées x_i du point A des solutions de l'équation

$$\frac{\partial^2 x}{\partial u\,\partial v} + \frac{\sin u \cos u}{\sin^2 u - \sin^2 v}\frac{\partial x}{\partial u} - \frac{\sin v \cos v}{\sin^2 u - \sin^2 v}\frac{\partial x}{\partial v} = 0,$$

qui se ramène à l'équation harmonique suivante :

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial u\,\partial v} + \frac{1}{4}\left[\frac{3}{\sin^2(u-v)} + \frac{1}{\sin^2(u+v)}\right]\theta = 0.$$

Les coordonnées y_i de B s'obtiendront ensuite par quadratures, à l'aide des équations (1), où l'on fera

$$h = \frac{\sin u \sin\dfrac{u+v}{2}}{\cos\dfrac{u-v}{2}}, \qquad l = \frac{\sin v \sin\dfrac{u+v}{2}}{\cos\dfrac{u-v}{2}}.$$

4° *Quatre réseaux et quatre seulement sont à invariants égaux.* — x_i et y_i seront définies par les formules

$$y_i = \frac{u}{v}\frac{\partial^2 \pi_i(u^2, v^2)}{\partial u\,\partial v} - \frac{1}{u}\frac{\partial \pi_i(u^2, v^2)}{\partial u} = \frac{u}{v}\frac{\partial^2 \pi_i(u^2, v^2)}{\partial u\,\partial v} - \frac{1}{v}\frac{\partial \pi_i(u^2, v^2)}{\partial v},$$

$$x_i = y_i + \frac{\partial^2 \pi_i(u^2, v^2)}{\partial u\,\partial v};$$

$\pi_i(u, v)$ désignant une solution quelconque de l'équation $E\left(-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right) = 0$.

Les points correspondants de deux des réseaux à invariants égaux divisent harmoniquement le segment formé par les points correspondants des deux autres.

5° *Tous les réseaux sont à invariants égaux.* — h, l et z_i peuvent prendre la forme simple suivante :

$$h = u, \qquad l = v; \qquad z_i = (u+\lambda)U_i'(u) - U_i(u) + (v+\lambda)V_i'(v) - V_i(v).$$

Les lignes qui composent les divers réseaux sont des courbes de contact de cônes ou de cylindres circonscrits, dont les sommets ne changent pas d'un réseau à l'autre.

MÉCANIQUE RATIONNELLE. — *Sur l'impossibilité des ondes de choc négatives dans les gaz*. Note de M. **Gyözö Zemplén**, présentée par M. Appell.

Dans une Note récente [1] relative à mes développements [2] sur les ondes de choc, M. Duhem me reproche d'avoir invoqué « la chaleur du frottement interne entre les parties du gaz douées de vitesses différentes aux deux côtés de l'onde », car la supposition du frottement interne exclut, selon lui, la propagation des ondes de choc.

J'espère pouvoir réfuter, par les remarques suivantes, l'objection de M. Duhem :

1° Le théorème démontré par M. Duhem est le suivant :

Au sein d'un fluide doué de frottement interne ou de viscosité, et *pourvu que l'on regarde comme générales les expressions des actions de viscosité reçues dans le cas où les dérivées partielles des composantes de la vitesse ne surpassent pas certaines limites*, aucune onde de choc ne peut se propager.

Or, mes développements se rapportent à une onde de choc compatible avec les équations du mouvement des liquides *dénués de frottement interne*. Cependant, même dans le cas où l'on suppose, dans la partie continue du mouvement, toutes les composantes de la viscosité égales à zéro, le *travail* de la viscosité ne sera nullement à négliger dans l'onde de choc elle-même, vu qu'il y a dans celle-ci un changement brusque des vitesses (un coefficient de viscosité infiniment petit, multiplié par une fonction de la dérivée de la vitesse infiniment grande, peut donner un produit fini).

Le théorème de M. Duhem ne serait donc pas à appliquer dans ce cas, car ce théorème se rapporte à des ondes de choc compatibles avec les équations de l'Hydrodynamique *corrigées en ayant égard à la viscosité*.

2° Le théorème de M. Duhem est basé sur une hypothèse à part (la généralisation, citée plus haut, des expressions des actions de viscosité pour les ondes de choc), qui peut être adoptée ou rejetée *ad libitum*, et c'est pourquoi je suis de l'avis qu'avec ce théorème on ne pourra réfuter des résultats obtenus indépendamment de cette hypothèse.

---

(1) P. Duhem, *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 811.

(2) G. Zemplén, *Comptes rendus*, t. CXLI, 1905, p. 710.

Enfin, qu'il me soit permis de remarquer que, dans ma Note citée plus haut, j'aurais dû citer les Notes de M. Jouguet, où la même question a été traitée en faisant intervenir le potentiel thermodynamique ([1]), puis pour des discontinuités pas trop grandes ([2]) et pour des quasi-ondes de choc ([3]).

MÉCANIQUE. — *Conditions d'établissement et d'application d'un amortisseur progressif à la suspension des véhicules sur route.* Note de M. A. **Krebs**, présentée par M. Léauté.

Les véhicules circulant sur route rencontrent des dénivellations qui peuvent être rangées en deux catégories : les courtes et les longues. Les courtes sont les pierres ou obstacles analogues qui sont facilement franchis par des roues à jantes très élastiques se moulant sur l'obstacle sans déplacer l'essieu verticalement. Il n'en est pas de même avec les longues qui, déplaçant verticalement l'essieu, mettent en jeu les ressorts de suspension de la caisse. Lorsqu'une dénivellation longue se présente, la roue, en la franchissant rapidement, comprime le ressort en modifiant sa flèche d'une longueur égale sensiblement à la hauteur de cette dénivellation.

M. Georges Marié, dans un savant Mémoire présenté à l'Académie des Sciences sous le titre : *Les dénivellations de la voie et les oscillations du matériel des chemins de fer*, a montré l'action bienfaisante du frottement des lames de ressorts et de leurs menottes.

Dans les véhicules sur route, ces mêmes frottements existent et amortissent les petites oscillations; mais ils sont absolument insuffisants dès que la variation de flèche (h) dépasse 2^{cm} environ.

Nous déterminons cette valeur limite de (h), donnée par l'équation $h = 2\varphi a$, qu'on peut écrire $h = 2\varphi\pi\frac{a}{\pi}$, comme l'établit M. Georges Marié pour les véhicules de chemins de fer, équation dans laquelle $\frac{a}{\pi}$ est la flexibilité du ressort et π le poids de la caisse.

On a cherché à obtenir des frottements amortisseurs au moyen d'organes convenablement disposés; mais, d'une façon générale, les frottements ainsi obtenus, qu'ils proviennent des ressorts ou qu'ils viennent s'y

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXXXII, 18 mars 1901.
([2]) *Comptes rendus*, t. CXXXIX, 14 novembre 1904.
([3]) *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 27 juin 1904.

ajouter, donnent un effort sensiblement constant répondant à une variation de flèche donnée. Pour une variation plus petite, le frottement sera trop grand et la suspension sera dure; pour une plus grande, toute l'énergie emmagasinée par le ressort ne sera pas amortie dans la première dénivellation.

Nous montrons dans cette étude que, pour obtenir l'amortissement des oscillations dans tous les cas, l'effort de frottement à produire doit être à chaque instant sensiblement proportionnel à la variation de flèche que possède le ressort. Comme, d'autre part, le frottement des lames de ressort et de leurs menottes suffit dans les petites oscillations, nous sommes conduits à ne faire intervenir le frottement additionnel qu'à partir de la valeur de cette variation : $h = 2\varphi a$. Enfin, pour ne pas rendre la suspension plus dure dans le passage des grandes dénivellations, nous sommes conduits à augmenter la flexibilité des ressorts.

En appelant $\frac{y}{\pi}$ la flexibilité cherchée, nous établissons que sa valeur en fonction de la flexibilité primitive $\frac{a}{\pi}$ sans amortisseur est la suivante :

$$y = \frac{2a}{1 + \varphi\left(\frac{a}{h} + 1\right)};$$

en donnant à (h) ses deux valeurs extrêmes : $h = 2\varphi a$ et $h = \infty$, et en prenant la moyenne arithmétique des deux valeurs de (y) qu'on en déduit, nous obtenons finalement pour y :

$$y = \left(\frac{2,5 + 2\varphi}{1,5 + \varphi + 1,5\varphi + \varphi^2}\right) a.$$

Nous arrivons également à établir que l'effort de frottement (x) à développer pour une modification (h) de la flèche du ressort est

$$x = \frac{\pi}{y} h(1 - \varphi) - \varphi\pi.$$

Cette équation montre que l'effort de frottement nécessaire pour donner l'amortissement complet varie en raison inverse de la flexibilité $\frac{y}{\pi}$ et croît comme la variation de flèche du ressort (h) diminuée de la petite quantité $\varphi\pi$ qui représente l'effort de frottement provenant des ressorts. Il est aussi très sensiblement indépendant du poids de la caisse et, toutes choses égales d'ailleurs, décroît lorsque le poids de cette dernière augmente.

Le problème pratique consiste donc à réaliser un appareil qui, par le

déplacement relatif de ses organes dans un sens ou dans l'autre à partir d'une position donnée, produise d'abord un effort sensiblement nul pour un certain écart et allant ensuite en croissant dans un sens ou dans l'autre, proportionnellement au chemin parcouru. En outre, cet effort doit être indépendant de la vitesse avec laquelle les organes de l'appareil sont déplacés.

Cette dernière condition fait rejeter *a priori* tout dispositif empruntant un fluide quelconque, liquide ou gazeux, forcé de s'écouler à travers un orifice de section variable.

L'appareil se compose d'une boîte cylindrique dans laquelle peut osciller, suivant son axe, un autre cylindre plus petit laissant un intervalle annulaire dans lequel sont empilées des lames minces circulaires rendues alternativement solidaires de la boîte et du cylindre intérieur.

Sur ces lames viennent se placer deux disques solidaires aussi, l'un du cylindre intérieur, l'autre de la boîte. Les faces extérieures des disques sont planes et parallèles, tandis que leurs surfaces de contact sont taillées suivant deux surfaces hélicoïdales inverses réunies par des éléments de surfaces planes. Enfin, sur le dernier disque, repose un ressort, convenablement disposé entre ce disque et le couvercle de la boîte pour n'exercer aucune pression lorsque les saillies produites par les rampes hélicoïdales inverses sont en contact avec les éléments plans.

En faisant osciller angulairement le cylindre intérieur, à droite ou à gauche de cette position moyenne, les rampes des disques viennent en contact après un certain écart pendant lequel les lames, n'étant pas pressées les unes contre les autres, glissent sans opposer d'effort sensible. Lorsque l'amplitude de l'oscillation dépasse cette limite, les rampes montant l'une sur l'autre, les faces extérieures des disques s'écartent en comprimant d'une part le ressort et en exerçant d'autre part sur les lames une pression égale à celle de ce ressort.

La boîte cylindrique étant fixée à la caisse de la voiture et le cylindre intérieur étant relié à l'essieu au moyen d'une manivelle et d'une bielle, chaque fois qu'une variation dans la flèche du ressort de la voiture se produira, l'appareil fera intervenir, à partir d'un certain écart, un effort de frottement à chaque instant sensiblement proportionnel à cette variation de flèche.

Nous ajouterons, pour terminer, que toutes les considérations qui précèdent ont été pleinement confirmées par la pratique.

PHYSIQUE. — *Expériences photographiques sur l'action des rayons* N *sur une étincelle oscillante*. Note de M. C. GUTTON, présentée par M. Mascart.

« Si, sur l'étincelle primaire d'un oscillateur hertzien, on fait tomber des rayons N, l'étincelle secondaire diminue. Il résulte de là que l'action des

rayons N sur l'étincelle modifie le phénomène électrique lui-même (¹). »

En annonçant ce phénomène, M. Blondlot ajoute que la diminution d'éclat de l'étincelle était très difficile à observer à cause de l'irrégularité de l'étincelle secondaire.

Comme ce fait prouve une modification intime de l'étincelle par les rayons N, il y avait intérêt à chercher à rendre la diminution d'éclat plus visible et surtout à l'enregistrer par la photographie. Il m'a été possible d'obtenir une étincelle secondaire régulière en la faisant jaillir entre deux pointes d'un métal plus volatil que le platine. Après quelques essais, je me suis arrêté au laiton, qui, d'une part, est suffisamment dur pour permettre de faire des pointes régulières et, d'autre part, à cause de la présence du zinc, donne une étincelle riche en rayons photographiques. Les pointes ont été faites à la lime à l'extrémité de deux tiges de laiton de $0^{cm},3$ de diamètre et de 3^{cm} de longueur, puis polies en les roulant sur du papier d'émeri très fin. Il est nécessaire de s'assurer avec un microscope à faible grossissement que les pointes sont régulièremeut coniques et leurs extrémités légèrement arrondies.

L'excitateur primaire (*fig.* 1) est constitué par deux petits condensateurs cylindriques dont les armatures internes sont des tiges de laiton de 7^{cm} de long et $0^{cm},5$ de diamètre et les armatures externes des tubes de laiton de $4^{cm},3$ de long et $1^{cm},2$ de diamètre. Les deux armatures sont séparées par un tube de verre. Les deux condensateurs sont fixés dans le prolongement l'un de l'autre aux deux branches d'une pince en bois. Aux extrémités des armatures internes sont soudées deux boules en laiton de $0^{cm},8$ de diamètre partiellement recouvertes par des lames de platine. L'étincelle primaire jaillit entre ces deux boules; sa longueur se règle en écartant, à l'aide d'une vis, les extrémités des branches de la pince; un anneau en caoutchouc maintient l'une des branches fortement appliquée contre l'extrémité de la vis. Les deux armatures internes sont respectivement reliées aux deux pôles d'une machine de Holtz, dont l'un des pôles est au sol et qui est entraînée à vitesse constante par un moteur électrique. Les armatures externes communiquent entre elles par un tube de verre plein d'eau qui leur permet de se charger. La longueur de l'étincelle mesurée après les expériences a été trouvée de $0^{cm},07$. La machine de Holtz donnait environ 160 étincelles par seconde entre les boules de l'excitateur. Cette machine était installée assez loin pour éviter toute influence de la lumière des aigrettes sur l'étincelle.

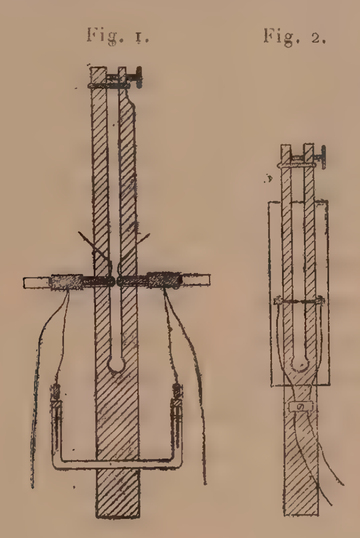
Deux fils de $2^{m},50$ de long attachés aux armatures externes conduisent les ondes hertziennes, produites par la décharge de l'excitateur, au micromètre à étincelles secon-

---

(¹) R. Blondlot, *Nouvelles expériences sur l'enregistrement, au moyen de la photographie, de l'action exercée par les rayons* N *sur une étincelle électrique* (Nancy, 1er mars 1905, p. 5, et *Revue générale des Sciences*, 30 août 1905, p. 727).

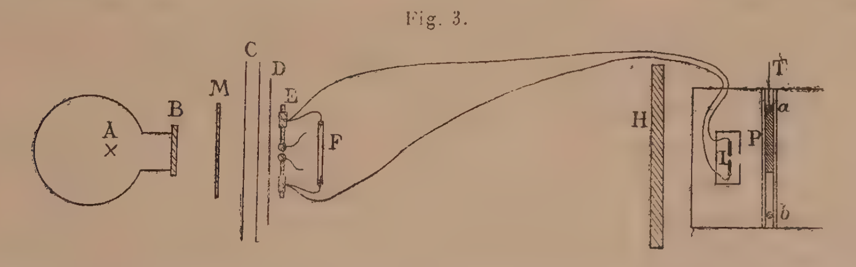
daires (*fig.* 2) formé des deux pointes en laiton précédemment décrites. Ces pointes sont fixées aux branches d'une pince en bois noirci, analogue à celle qui sert à régler l'étincelle primaire. Les deux pointes du micromètre doivent être *exactement en regard*. La longueur de l'étincelle secondaire était d'environ $\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{40}$ de millimètre. Le

Fig. 1. Fig. 2.



micromètre est enfermé dans une boîte en carton noir I (*fig.* 3) fixée à la pince; la partie antérieure de cette boîte est formée d'une lame de verre dépoli recouverte d'un papier noir percé en face de l'étincelle d'une ouverture circulaire de $1^{cm},2$ de diamètre. La lumière de l'étincelle diffusée par le verre dépoli à travers cette ouverture

Fig. 3.



impressionne une plaque photographique P. La distance de l'étincelle au verre dépoli est de 2^{cm}, celle du verre dépoli à la plaque P de $3^{cm},8$. Une caisse en bois, dont la partie antérieure est fermée par un voile noir, renferme le micromètre à étincelles et le châssis qui porte la plaque photographique. Ce dernier peut être déplacé latéralement dans une glissière à l'aide d'une tige T, sa course est limitée par deux butoirs *a* et *b*.

La source de rayons N est une lampe Nernst (1 ampère, 220 volts) placée à 45^{cm} en arrière de l'étincelle primaire. Cette lampe est enfermée dans

une lanterne de tôle. Avant d'atteindre l'excitateur E, les rayons N traversent une planche B de $1^{cm},5$ d'épaisseur, deux écrans en papier C et une lame d'aluminium D reliée électriquement au sol [1]. En M est figuré un écran de zinc recouvert de papier filtre mouillé et, par conséquent, opaque pour les rayons N; en retirant ou en mettant en place cet écran, on peut à volonté laisser passer ou arrêter les rayons N qui doivent agir sur l'étincelle primaire. Un écran en bois H, garni de plomb sur ses deux faces, empêche les rayons d'atteindre l'étincelle secondaire.

Pour faire une expérience, on règle l'étincelle secondaire de façon que la lumière diffusée par le verre dépoli soit régulière et l'on s'assure à l'œil que l'éclat diminue notablement, lorsque les rayons N tombent sur l'étincelle primaire. Cette diminution d'éclat est très visible lorsque l'étincelle est bien réglée. La plaque sensible est alors placée dans un châssis appliqué d'abord contre le butoir *a*. L'étincelle primaire recevant les rayons N, on laisse la lumière de l'étincelle secondaire agir sur la plaque pendant 1 minute. On pousse ensuite le châssis contre le butoir *b*, en même temps qu'un aide intercepte les rayons N au moyen de l'écran de papier mouillé M. Une autre portion de la plaque est alors impressionnée pendant 1 minute. Après développement, on constate sur la plaque deux taches dont l'une est beaucoup plus faible que l'autre. La tache la plus faible est celle qui a été produite pendant que les rayons N agissaient sur l'étincelle primaire. Pour corriger l'influence d'une variation possible du débit de la machine de Holtz, chacun des temps de pose a été fractionné en deux poses de 30 secondes, les deux poses qui correspondent à l'une des positions de la plaque alternant avec les deux poses correspondant à l'autre position. On a laissé les rayons N agir tantôt pendant la première et la troisième pose de 30 secondes, tantôt pendant la seconde et la quatrième. Les mouvements à donner au châssis et à l'écran M étaient réglés par les battements d'un métronome. Pendant l'ouverture et la fermeture du châssis, celui-ci était placé à égale distance des butoirs *a* et *b*; on évite ainsi que les durées d'ouverture et de fermeture interviennent dans le temps de pose. Ces durées étaient d'ailleurs trop petites pour donner une impression visible au centre de la plaque.

37 expériences ont été faites par ce procédé et tous les clichés obtenus ont montré que l'étincelle secondaire diminue d'éclat lorsque l'étincelle

---

[1] A cause des grandes dimensions de l'appareil, les différentes parties de la figure 3 n'ont pu être représentées à la même échelle.

primaire reçoit des rayons N. Les étincelles altérant assez vite les pointes, il faut les limer et les polir à nouveau après 6 ou 8 expériences. Pour obtenir de bons résultats, l'éclairement de la plaque par la lumière de l'étincelle secondaire doit être voisin de l'éclairement le plus faible qui commence à impressionner la plaque [1]. Les plaques employées sont des plaques Jougla (bande verte), ou des plaques Lumière (bande bleue).

En résumé, les expériences précédentes confirment l'observation faite par M. Blondlot, elles démontrent une modification intime de l'étincelle par les rayons N. Cette modification, comme le fait remarquer M. Blondlot, explique pourquoi l'étincelle électrique se prête bien à l'enregistrement photographique des rayons N.

CHALEUR. — *Sur la densité de la glace*. Note de M. **A. Leduc**, présentée par M. Lippmann.

La densité de la glace a été déterminée bien des fois. Les résultats ont varié entre 0,905 et 0,950. Les plus concordants sont ceux de Brunner (0,918), de Thomson, de Plücker et Geissler (0,920), et de Louis Dufour (0,914 à 0,922 : moyenne 0,9177).

Enfin Bunsen, par une méthode fort ingénieuse, a obtenu 0,91674. La glace, formée dans un tube d'ailleurs passablement étroit, était, affirme-t-il, parfaitement transparente et exempte de bulles.

Je n'ai pas été aussi heureux, malgré tout le soin apporté à cette expérience, et cependant les nombres obtenus ont toujours été $> 0,9172$. Afin de rendre négligeables certaines erreurs, j'ai opéré sur une masse de glace voisine de 100^g.

Première expérience. — Un flacon semblable à ceux employés par Regnault pour les densités de liquides, mais beaucoup plus grand (108^{cm^3}) est à peu près rempli d'eau distillée longuement bouillie et encore très chaude. Je la fais bouillir à nouveau dans le flacon, en y faisant le vide au moyen d'une pompe de Fleuss, puis j'entoure celui-ci d'un mélange de glace et de sel.

Par une manœuvre dont le détail sera décrit ailleurs, je conduis la solidification depuis le fond du flacon jusqu'au repère tracé sur le col capillaire. Ayant enlevé l'eau qui dépasse ce repère, je fais refondre la glace, puis je pèse l'eau qui en provient, avec les précautions d'usage. Je trouve, toutes corrections faites : $98^g,9679$ à quelques

(1) Voir C. Gutton, *Comptes rendus*, 27 février 1905.

dixièmes de milligramme près. La masse d'eau distillée bouillie qui remplit ce même flacon jusqu'au repère, à 0°, est 107g,8818.

On en déduirait pour la masse spécifique de la glace à 0° : 0,91725. Mais, tandis que la première moitié environ de la glace est parfaitement transparente, on voit apparaître dans celle qui se forme ensuite des traînées de bulles gazeuses très fines et même, dans la partie supérieure, des bulles assez grosses pour être distinguées à l'œil nu. *La densité est donc trop faible* de ce chef.

Elle l'est encore pour un autre motif. Le flacon étant plongé dans un réfrigérant dont la température varie entre − 5° et − 10° environ, sa capacité est plus faible qu'à 0°.

Il faut remarquer toutefois que le phénomène est rendu très complexe par ce fait que la couche de glace en formation est nécessairement à 0°. Tout ce que l'on peut affirmer, c'est que l'erreur est de l'ordre du dix-millième.

Pour ces deux raisons, *le nombre* 0,9172 *ne peut donc être approché que par défaut.*

Expérience finale. — Après plusieurs perfectionnements qui avaient élevé progressivement le résultat, j'ai disposé l'expérience de manière à évacuer par plusieurs congélations successives dans le vide les gaz retenus par l'eau bouillie, et à produire une dernière congélation assez lente (durée 6 heures) d'abord dans le vide, jusqu'à ce que l'eau ait dépassé le col capillaire du flacon, puis sous la pression atmosphérique, mais en isolant l'eau de l'atmosphère par une colonne d'huile de vaseline, elle-même bouillie dans le vide et sur place, étroite et longue de 60cm environ.

A cet effet, j'ajuste sur le flacon à densités un système de deux flacons laveurs de Cloez A et B; ce dernier, beaucoup plus grand que A et plus éloigné du flacon à eau, renferme la provision de vaseline. On peut faire le vide simultanément ou séparément par deux tubulures à robinet, situées l'une à la sortie de B, l'autre en amont de A.

Au moment où l'on rétablit la pression atmosphérique par la première tubulure, l'huile vient remplir parfaitement, c'est-à-dire sans la moindre bulle, les divers tubes et cavités, y compris la partie du flacon à densités non occupée par l'eau.

Un frappeur automatique secoue continuellement le flacon afin de faciliter le départ des bulles.

Malgré toutes ces précautions, la glace, congelée pour la troisième fois, n'est pas encore parfaitement transparente dans la partie supérieure : le dernier quart présente, surtout dans la région médiane, une sorte de nébulosité filamenteuse qui s'accentue au voisinage du col capillaire.

La masse de glace remplissant cette fois le flacon jusqu'au repère est 98g,9968, d'où la masse spécifique de la glace : 0,91752.

Une dernière expérience, dans laquelle l'eau a été congelée quatre fois,

a donné un résultat pratiquement identique. Je suis porté à croire que la disparition complète de la nébulosité n'altérerait que faiblement la dernière décimale.

Il est clair qu'il faut bien se garder de prendre la moyenne des nombres obtenus, qui croissent faiblement mais systématiquement à mesure que l'expérience se perfectionne : le plus grand de ces nombres est certainement approché par défaut. Pour tenir compte dans une certaine mesure de l'erreur due à la contraction de l'enveloppe, je propose d'admettre que la masse spécifique de la glace à 0° est

$$0,9176.$$

Remarque relative à l'analyse des gaz en dissolution dans l'eau. — On voit, par ce qui précède, que l'eau longuement bouillie retient une quantité de gaz fort appréciable, qu'elle abandonne au moins partiellement en se congelant.

J'ai eu déjà l'occasion de faire la même remarque au sujet du protoxyde d'azote liquide, qui, solidifié en neige et maintenu dans un vide très avancé, dégage la majeure partie, mais non la totalité de l'azote qu'il tient en dissolution.

Il en résulte que l'*analyse des gaz de l'eau, telle qu'elle se pratique toujours, est incomplète et, par suite, inexacte.*

Si l'on admet que l'écart entre le nombre de Bunsen et le mien est dû uniquement à ce que ce savant a solidifié complètement de l'eau simplement privée de gaz par ébullition prolongée, on arrive à cette conclusion que cette eau renfermait encore près de 1^{cm^3} de gaz par litre (mesuré sous la pression atmosphérique).

Je n'ai fait jusqu'ici qu'une seule expérience en vue de contrôler ce résultat : elle a été satisfaisante mais non décisive au point de vue quantitatif.

Je me propose d'ailleurs de rechercher la nature des gaz retenus par l'eau bouillie.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la répartition des courants électriques dans un réseau.* Note de M. I. **Révilliod**, présentée par M. Lippmann.

Dans tout réseau conducteur alimenté par des sources d'électricité, le double du travail de ces sources diminué de l'effet Joule total est maximum.

Soit un réseau conducteur quelconque, contenant les sources d'électricité de force électromotrice E_1, E_2, ... (E_k étant la somme algébrique des forces électromotrices de la branche k, comptées dans un sens déterminé). Soient r_1, r_2, ... les résistances; i, i_2, ... les intensités des branches 1, 2, ...

Il est à démontrer que les courants se répartissent de façon que

$$\Sigma(2E_k i_k - r_k i_k^2) \tag{1}$$

soit maximum, en tenant compte naturellement des relations $\Sigma i_\alpha = 0$ pour chaque point de croisement, conformément à la première loi de Kirchhoff.

Différentions l'expression (1), nous aurons

$$\Sigma(2E_k - 2r_k i_k)\, di_k. \tag{2}$$

Établissons les équations qui rendent l'expression (1) maximum, c'est-à-dire (2) nulle.

Considérons pour cela dans le réseau un circuit fermé quelconque, par exemple le quadrilatère ABCD, et sur chacun de ses côtés un sens positif.

Les quatre relations $\Sigma i_\alpha = 0$ pour les points A, B, C, D permettent d'éliminer trois des variables i_α. Éliminons i_2, i_3, i_4 comme suit : de B nous tirons

$$i_2 = i_1 + i_6 + i_7 = i_1 \pm \ldots,$$

de C

$$i_3 = -i_2 + i_8 = -i_1 \pm \ldots,$$

de D

$$i_4 = \quad i_3 - i_9 = -i_1 \pm \ldots.$$

Les points remplacent des variables i_α pour $\alpha > 4$.

Cette élimination faite, tous les autres courants peuvent être considérés comme des variables indépendantes ou des fonctions des i_α pour lesquelles $\alpha > 4$.

Donc, dans l'expression

$$\Sigma(E_k - r_k i_k)\, di_k,$$

les seuls termes contenant, toute élimination faite, la différentielle di_1 sont les quatre premiers.

Ces termes sont

$$(E_1 - r_1 i_1)\, di_1 + (E_2 - r_2 i_2)(\quad di_1 \pm \ldots) \\ + (E_3 - r_3 i_3)(-di_1 \pm \ldots) + (E_4 - r_4 i_4)(-di_1 \pm \ldots).$$

Les variables étant alors toutes indépendantes, le coefficient de di_1 doit être nul. Nous avons donc

$$E_1 - r_1 i_1 + E_2 - r_2 i_2 - (E_3 - r_3 i_3) - (E_4 - r_4 i_4) = 0,$$

équation identique à celle fournie par la deuxième loi de Kirchhoff, appliquée au quadrilatère ABCD

$$\Sigma E_k = \Sigma r_k i_k.$$

Les coefficients des autres différentielles, égalés à zéro, donneraient des équations analogues.

La condition de maximum énoncée au début, équivalant aux équations de Kirchhoff, correspond à la répartition des courants.

On voit qu'il s'agit d'un maximum, et non pas d'un minimum, en appliquant la loi au courant fourni par une pile unique sur un circuit unique. Dans ce cas, en effet, $2Ei - ri^2$ est maximum.

PHYSIQUE. — *Sur la soupape* parhydrique. Note de M. J. DE ROHAN CHABOT, présentée par M. A. Ditte.

La soupape *parhydrique* est un appareil qui a pour but d'éviter les retours d'eau, lorsque l'on fait le vide au moyen de la trompe à eau :

Il arrive fréquemment, en effet, que la pression d'eau baisse dans la canalisation sur laquelle est branchée la trompe; si le vide est déjà à ce moment poussé un peu loin, l'eau ne manque pas de rentrer dans les cloches ou récipients à vide et de les inonder, procurant des ennuis qui peuvent être graves, si l'on n'exerce une surveillance continuelle.

Pour éviter ces sortes d'accidents deux systèmes sont généralement adoptés.

Le premier consiste à intercaler, sur la canalisation à vide, un flacon qni sert de réservoir préventif; ce flacon a le double inconvénient d'allonger la durée de l'opération et d'être insuffisant si la dépression dure trop longtemps.

Le deuxième consiste à intercaler une soupape.

Les soupapes employées généralement jusqu'ici ont l'inconvénient d'être fragiles, puisqu'elles sont tout en verre; d'être assez coûteuses et de ne pas toujours voir leur clapet se décoller convenablement lorsque l'eau revient à sa pression primitive.

La soupape *parhydrique* a l'avantage d'éviter ces différents embarras. D'une construction très simple et d'un prix très modique, elle fonctionne d'une façon assurée, grâce aux soins apportés par la maison Fontaine à sa construction.

Elle est constituée dans sa partie essentielle par un flotteur légèrement concave à sa partie supérieure et recouvert d'une membrane. La pression venant à diminuer dans la canalisation, l'eau remonte nécessairement dans l'appareil et le flotteur vient mettre en contact la membrane avec un tube rodé qui s'applique exactement et qui arrête l'eau dans son mouvement ascendant. Le haut du tube rodé porte une boule soufflée dans la masse, pour le cas où la membrane laisserait passer quelques centimètres cubes d'eau. Au repos, le flotteur s'appuie sur des pointes de verre repoussées

dans la masse, sans pouvoir jamais boucher le tube inférieur de l'appareil.

Il existe deux modèles de ces soupapes, l'une qui est démontable et dont on peut en quelques instants remplacer le flotteur au cas où il viendrait à se détériorer, l'autre qui est d'une seule pièce. L'un ou l'autre de ces modèles se recommande suivant que l'on a à évaporer des solutions nuisibles ou non à la membrane.

CHIMIE MINÉRALE. — *Rectification à une Note sur l'oxyde salin de nickel.* Note de M. H. **Baubigny.**

N'ayant pu me procurer le Mémoire original de Bellucci et Clavari sur l'*oxyde supérieur de nickel,* je me suis fié, pour son contenu, à la traduction qu'en a donnée le *Chemisches Centralblatt.* Par l'envoi que Bellucci et Clavari me font de leur publication, je constate que le texte allemand énonce des faits qui ne sont pas exprimés dans le travail des savants italiens.

Ma Note aux *Comptes rendus* du 26 décembre 1905 (p. 1230), faite pour affirmer l'existence formelle de l'oxyde salin de nickel, ne peut donc plus être opposée à Bellucci et Clavari, ces auteurs discutant dans leur Mémoire seulement la constitution de cet oxyde sans en nier l'existence.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le siliciure de cuivre et sur un nouveau mode de formation du silicium soluble dans l'acide fluorhydrique.* Note de M. **Paul Lebeau**, présentée par M. H. Moissan.

Dans une précédente Communication [1] nous avons reconnu que la limite de combinaison du cuivre et du silicium dans un cuprosilicium industriel renfermant de 50 à 60 pour 100 de silicium total ne dépassait pas 10 pour 100, et semblait correspondre à la production d'un composé défini ayant pour formule $SiCu^4$. Nous avons recherché quelle influence pouvaient avoir la vitesse du refroidissement d'un mélange fondu de cuivre et de silicium, et aussi la teneur en silicium total, sur cette limite de siliciuration.

Influence de la vitesse de refroidissement. — Un mélange formé de parties égales de silicium cristallisé très fin et de cuivre réduit pur, est fondu au four électrique dans un creuset de charbon. Dans une première expérience, on solidifie brusquement le pro-

---

(1) Paul Lebeau, *Comptes rendus,* t. CXLI, 1905, p. 889.

duit fondu en le plongeant dans l'eau froide et, dans une deuxième, on laisse le culot revenir lentement à la température ordinaire dans l'intérieur même du four.

L'analyse faite sur des échantillons moyens a donné pour le premier culot 43,5 pour 100 de silicium total et 41,9 pour le deuxième. Le silicium libre a été éliminé par l'action prolongée de la lessive de soude à 10 pour 100 et les résidus obtenus ont été analysés. L'acide azotique les attaque facilement et l'on peut après évaporation et insolubilisation séparer et peser la silice. Après calcination cette silice était toujours grisâtre et abandonnait, après traitement à l'acide fluorhydrique, une petite quantité de silicium. Ce résidu de silicium était pesé et son poids retranché de celui de la silice. Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Silicium combiné pour 100.		
Siliciure du produit refroidi brusquement..	12,89	12,93	12,64
Siliciure du produit refroidi lentement	11,31	11,36	»

On est ainsi conduit à conclure qu'un mélange de cuivre et de silicium fondu, puis refroidi brusquement, renferme une quantité de silicium combiné supérieure à celle que contiendrait un produit de composition à peu près identique refroidi lentement.

Influence de la teneur en silicium total. — Si nous rapprochons ces résultats des analyses antérieures concernant le siliciure de cuivre industriel à 50 pour 100 de silicium total, nous sommes déjà tenté d'admettre que l'abaissement de la teneur en silicium total entraîne une limite de siliciuration plus élevée du silicium. D'autre part, si l'on soumet à l'analyse, en suivant la même méthode, des cuivres siliciés plus pauvres, cette interprétation semble, à première vue, se confirmer.

Teneur en Si total des lingots analysés.	Si combiné.	Si libre.
14,65	12,05	2,40
15,27	12,88	2,39
12,55	11,217	1,36
14,24	11,01	3,23
13,12	11,35	1,77

L'examen de ces nombres ne permet de formuler aucune loi. En outre, lorsque nous avons dosé le silicium et le cuivre sur un même échantillon, l'analyse n'a jamais été satisfaisante; il manquait 1,5 à 2 pour 100, alors que l'analyse qualitative ne décelait pas d'impuretés dosables.

Ces anomalies s'expliquent si l'on se trouve en présence de la variété de silicium soluble dans l'acide fluorhydrique découverte par MM. Moissan et Siemens. On peut reconnaître qualitativement ce silicium en reprenant le mélange de silice et de silicium par l'acide fluorhydrique dilué, la

silice se dissout rapidement et il reste un mélange de cristaux de silicium dont une partie se maintient en suspension et disparaît ensuite par l'addition d'acide fluorhydrique concentré. Le procédé analytique que nous avions suivi jusqu'ici comportait donc une cause d'erreur, le résidu de silicium après l'action de l'acide fluorhydrique ne nous fournissant qu'une partie du silicium libre, le silicium soluble étant compté comme silice.

Pour évaluer le silicium libre total nous avons converti le mélange pesé de silice et de silicium, provenant de l'attaque par l'acide azotique, en silicate de potassium dans lequel nous avons dosé la silice. L'augmentation de poids était due à l'oxygène fixé sur le silicium libre, ce qui nous permettait de calculer le poids de ce dernier. En opérant ainsi nous avons pu constater que le rapport du cuivre au silicium combiné était toujours voisin de $SiCu^4$.

L'examen métallographique des surfaces polies de cuivres siliciés, renfermant de 1 à 20 pour 100 de silicium, nous a permis de reconnaître la présence du silicium libre à partir de 10 pour 100 de silicium total. Sur une surface polie d'un lingot à 14,4 de silicium total, après attaque à la potasse, les cristaux de silicium apparaissent en creux ; on distingue aussi très nettement l'eutectique silicium et siliciure de cuivre. La métallographie nous a été également d'un grand secours, pour mettre en évidence, *in situ*, la présence du silicium libre soluble dans l'acide fluorhydrique.

L'acide fluorhydrique est presque sans action sur le siliciure de cuivre. Une surface polie d'un lingot à 14 pour 100 de silicium, maintenue en présence de cet acide concentré et bouillant, ne change pas d'aspect; on reconnaît seulement que des cristaux de silicium ont été détruits ou corrodés superficiellement. Ces cristaux de silicium soluble entourent et pénètrent les cristaux de silicium ordinaire qui restent inaltérés et conservent tout leur brillant.

La limite de siliciuration du cuivre correspond bien à $SiCu^4$, mais elle ne peut être établie qu'en tenant compte de l'existence de la variété de silicium soluble de MM. Moissan et Siemens [1]. Le siliciure de cuivre peut être préparé pur par union directe du cuivre ou du silicium, en proportions correspondant à la formule; afin d'être certain de sa composition il est préférable d'ajouter du cuivre à un cuivre silicié plus riche et rigoureusement analysé. Ce siliciure fond vers 800° et se solidifie par refroidissement lent en une masse à cassure conchoïdale très fragile dont l'examen d'une surface polie révèle l'homogénéité. La courbe de fusibilité que nous

---

[1] H. Moissan et Siemens, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 657 et 1299.

avons établie pour les cuivres siliciés jusqu'à 30 pour 100 de silicium confirme l'existence de ce composé.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un siliciure de thorium.* Note de M. **O. Hönigschmid**, présentée par M. H. Moissan.

Il était à prévoir que l'oxyde de thorium serait réduit par le silicium à la haute température du four électrique. J'ai effectué quelques essais dans cette voie, espérant obtenir le siliciure de thorium, qui n'a pas encore été préparé. D'une façon constante, même avec un grand excès de silicium (4^{at} de silicium pour 1^{mol} de ThO^2) une notable proportion d'oxyde reste inattaquée. Le mélange d'oxyde et silicium aggloméré en pastilles est chauffé dans une nacelle de magnésie au four électrique à tube décrit par M. Moissan. Avec un courant d'environ 700 ampères sous 100 volts, la réaction se produit après 5 à 6 minutes; la température s'élève au point que la nacelle de magnésie fond. Le produit obtenu présente l'aspect métallique du silicium fondu. Un traitement par la lessive de potasse permet d'enlever l'excès de silicium et il reste une poudre grise qui, sous le microscope, paraît composée de fragments cristallins et d'oxyde non réduit.

La partie métallique est attaquée par tous les acides minéraux; il est impossible de la séparer de l'oxyde que seulement l'acide sulfurique concentré et chaud peut dissoudre.

L'emploi de l'aluminium, qui dissout le silicium sans entrer en combinaison avec lui, m'a permis de préparer le siliciure de thorium cristallisé. Il se forme en même temps un alliage de thorium et d'aluminium d'une forme cristalline différente.

Préparation. — J'ai d'abord chauffé dans le vide un mélange d'aluminium, de silicium et de thorium métallique en poudre; celui-ci provenait de la réduction du chlorure par le sodium. Au voisinage de 1000°, il se sépare des globules métalliques brillants d'aluminium saturés de cristaux quadratiques, pendant que l'excès de silicium et l'oxyde de thorium qui souillait le métal restent dans la scorie.

Pour éviter la préparation du thorium métallique, j'ai ensuite essayé de mettre en présence le silicium et le thorium dans les conditions où ils prennent naissance. Dans un creuset de terre réfractaire, on mélange 15^g de fluorure double de thorium et de potassium avec 60^g de fluosilicate de potassium, on dissémine dans la masse 50^g d'aluminium en fragments et l'on chauffe le tout pendant une demi-heure au voisinage de 1200°. Après un refroidissement lent, il reste au fond du creuset un culot

régulier d'aluminium dans la masse duquel se trouvent en abondance des cristaux lamellaires quadratiques. On y remarque aussi souvent quelques cristaux prismatiques hexagonaux très allongés, d'un aspect tout différent. Un traitement prolongé par la lessive de potasse dissout l'aluminium et le silicium libre. Le siliciure de thorium cristallisé reste inattaqué.

Propriétés physiques. — Le siliciure de thorium se présente en lamelles quadratiques dont la couleur et l'éclat gras rappellent le graphite très pur. Sa densité à 16° est de 7,96.

Propriétés chimiques. — Le siliciure de thorium n'est pas attaqué au rouge par l'hydrogène. Il brûle avec incandescence dans le fluor quand on le chauffe légèrement, et dans le chlore au-dessous du rouge; à une température plus élevée le brome et l'iode l'attaquent sans incandescence.

Chauffé dans l'oxygène il s'oxyde en produisant une lumière éblouissante.

Il s'enflamme à l'air au rouge seulement lorsqu'il est finement pulvérisé.

Il brûle avec incandescence dans la vapeur de soufre et la vapeur de sélénium au point d'ébullition de ces corps ainsi que dans le gaz chlorhydrique au-dessous du rouge.

Les hydracides en solution étendue ou concentrée le dissolvent lentement à froid, vivement à chaud. Dans l'acide fluorhydrique, la formation du fluorure de thorium insoluble et, dans l'acide chlorhydrique, le dépôt de silice ralentissent bientôt l'attaque.

Il se dissout lentement dans l'acide azotique étendu ou concentré et plus difficilement encore dans l'acide sulfurique concentré. L'acide sulfurique étendu agit comme l'acide chlorhydrique.

Le siliciure de thorium n'est pas altéré par des solutions alcalines, mais la potasse ou la soude fondantes l'attaquent avec incandescence. Le bisulfate de potasse le dissout très lentement au rouge.

Analyse : *Première méthode.* — Un poids déterminé du produit est dissous dans l'eau régale; la solution est évaporée à sec pour insolubiliser la silice; le thorium repris par l'acide chlorhydrique étendu est précipité par l'acide oxalique et pesé à l'état d'oxyde; la silice calcinée traitée par l'acide fluorhydrique laisse un faible résidu d'oxyde de thorium qui est ajouté à la partie principale. Après la précipitation du thorium on trouve encore une petite quantité d'aluminium.

Deuxième méthode. — Un poids déterminé du produit est dissous dans un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique. Cette méthode ne donne le silicium que par différence.

Troisième méthode. — Un poids déterminé du produit finement pulvérisé est chauffé dans un creuset d'argent avec des fragments de soude caustique humectés de quelques gouttes d'eau; la décomposition qui serait très vive avec la soude fondue s'effectue ainsi à une température assez basse pour que l'hydrate de thorium ne soit pas transformé en oxyde insoluble. Les

conditions exactes d'une attaque totale sont difficiles à réaliser : tantôt un peu de siliciure reste inattaqué, tantôt l'attaque est trop vive et une partie de l'hydrate passe à l'état d'oxyde insoluble.

Ces différentes méthodes d'analyse ont donné les résultats suivants :

					Théorie pour $ThSi^2$.
Th	80,3	80,2	80,4	80,4	80,4
Si	19,1	18,5	»	»	19,6
Al	0,5	0,6	0,9	1,5	»

La composition du siliciure de thorium répond donc à la formule $ThSi^2$.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Diazoïques des diamines (phénylènes-diamines, benzidine).* Note de M. **Léo Vignon**, présentée par M. H. Moissan.

Les diazoïques des phénylènes-diamines *m.* et *p.* sont connues depuis longtemps, quelques-uns de leurs dérivés de copulation sont préparés industriellement. Les composés diazoaminés qui peuvent prendre naissance par copulation avec d'autres amines n'ont pas été étudiés.

Voici les expériences que j'ai faites sur cette question :

Phénylènes-diamines. — Je n'ai pas réussi à faire réagir les diazoïques des phénylènes-diamines *m.* et *p.* sur l'aniline, en vue de l'obtention du diazoaminé

$$C^6H^4 \begin{cases} N^2.NH.C^6H^5 \\ N^2.NH.C^6H^5 \end{cases}.$$

(Griess avait préparé un aminoazoïque en copulant le sel double de Pt du chlorure de tétrazobenzène *m.* et *p.* avec le chlorhydrate d'aniline.)

Pour utiliser la propriété migratrice du groupement diazoïque ($-N=N-$), qui peut se transposer d'un noyau aromatique à un autre, suivant les faits signalés par Griess et Schraub et par Schmidt, j'ai tenté de faire agir le chlorure de diazobenzène sur les trois phénylènes-diamines.

En employant les proportions suivantes :

	Théorie.	Quantités employées.
Aniline	5^g,16	5^g,16
Nitrite Na 85 pour 100	4,50	5,0
HCl 22° B	9,8	12,5
Eau	50,0	50,0

le chlorure du diazobenzène formé à 0° était versé dans une solution alcoolique de la phénylène-diamine en présence de carbonate de potassium ; soit :

	Théorie.	Quantités employées.
Carbonate de potassium..........	4g	8g
o. m. p. Phénylène-diamine..........	3	3
Alcool..........................	200	200

Les résultats sont différents suivant la diamine mise en œuvre.

o.-Phénylène-diamine. — Une solution de chlorure de diazobenzène à 0°, versée dans la solution alcoolique d'*o.*-phénylène-diamine, amène la formation d'un corps solide, goudronneux, qui se dépose en se décomposant immédiatement.

La substitution de l'acétate de sodium au carbonate de potassium améliore le résultat : on obtient, sous forme de goudron, très peu stable, ne pouvant être purifié, ni analysé, un corps solide, dégageant beaucoup d'azote avec les acides, qui est vraisemblablement

$$C^6H^4\begin{cases}(1)\ NH - N^2 - C^6H^5\\(2)\ NH - N^2 - C^6H^5\end{cases}.$$

m.-Phénylène-diamine. — La réaction est plus nette. En présence d'acétate de sodium, on obtient un beau précipité rouge qui goudronne peu à peu, en se transformant en magma rouge brun. Par lavage à l'alcool et cristallisation dans l'eau, on obtient finalement des cristaux jaune rouge fondant à 115°-116°, constitués par de la chrysoïdine : le diazoaminé n'a été qu'un terme de passage, non isolable.

$$2(C^6H^5.N^2Cl) + C^6H^4.(NH^2)^2 = \underbrace{C^6H^4\begin{cases}NH - N^2.C^6H^5\\NH - N^2.C^6H^5\end{cases}}_{\text{Diazoaminé instable.}};$$

$$C^6H^4\begin{cases}NH - N^2.C^6H^5\\NH - N^2.C^6H^5\end{cases} + H^2O = \underbrace{C^6H^5.N^2 - C^6H^3\begin{cases}NH^2\\NH^2\end{cases}}_{\text{Chrysoïdine.}} + C^6H^5.OH + N^2.$$

p.-Phénylène-diamine. — Je n'ai pas pu obtenir la copulation du diazobenzène et de la paraphénylène-diamine : malgré toutes les variantes introduites dans les conditions employées, le diazobenzène se décompose avec violence sans réagir.

Les résultats négatifs ou peu satisfaisants que j'ai obtenus dans les réactions précédentes doivent être attribués au défaut de stabilité des dérivés diazoïques des phénylènes-diamines (*m.*) et (*p.*). On sait, d'autre part, que la phénylène-diamine (*o.*) n'est pas diazotable et qu'elle se transforme par

l'action de l'acide nitreux en dérivé azimidé de la forme

$$C^6H^4 \langle \begin{matrix} N \\ NH \end{matrix} \rangle N.$$

La diazotation des phénylènes-diamines n'est pas assimilable à celles des monamines telles que l'aniline. Cette diazotation, en effet, est nulle avec la modification ortho; elle aboutit, avec les modifications méta et para, à des composés très instables, réagissant avec difficulté, et paraissant réfractaires à certaines copulations qui se réalisent très facilement avec les diazoïques des monamines.

En cherchant les causes des différences que présentent, au point de vue de la diazotation, les monamines et les phénylènes-diamines, j'ai pensé qu'elles pouvaient être attribuées à ce fait que deux chaînes NH^2, liées *au même noyau benzénique,* étaient, par ce fait même, difficilement diazotables, et que, lorsque les deux chaînes étaient voisines comme dans la modification ortho, la diazotation devenait impossible.

Pour vérifier cette explication, j'ai étudié la diazotation de la benzidine et les propriétés des dérivés diazoïques obtenus.

Diazotation de la benzidine. — La benzidine $\begin{matrix} (1)\ C^6H^5 - NH^2\ (4) \\ | \\ (1)\ C^6H^5 - NH^2\ (4) \end{matrix}$ se diazote au contraire avec la plus grande facilité: le diazoïque obtenu par transformation des deux groupes NH^2 en groupements ($-N^2-$) est très stable, et se copule aisément avec les amines et les phénols. On sait qu'un grand nombre de matières colorantes dites *substantives* sont obtenues par ces copulations.

J'ai pu obtenir, par copulation avec l'aniline, une série de composés nouveaux.

Je me borne ici à poser cette règle relative à la diazotation des diamines aromatiques :

La diazotation des deux groupes NH^2 des diamines s'accomplit comme celles des monamines quand les groupes NH^2 sont liés à des noyaux benzéniques distincts. Quand les deux groupes sont liés au même noyau, la diazotation ne s'effectue pas (dérivés *o.*) ou elle donne des dérivés diazoïques très instables (dérivés *m.* et *p.*) ne se prêtant pas à certaines copulations et, en particulier, à la formation de dérivés diazoaminés.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air par l'anhydride iodique*. Note de MM. ALBERT-LÉVY et A. PÉCOUL, présentée par M. Armand Gautier.

Dans ses importantes recherches sur les gaz combustibles de l'air, recherches devenues classiques, M. Armand Gautier a bien établi :

« 1° Que l'oxyde de carbone mélangé d'air réagit en totalité sur l'anhydride iodique chauffé à 65°-70°, quelle que *soit sa dilution* et *jusqu'à la plus infime parcelle*. »

» 2° Que l'acétylène agit bien sur l'anhydride iodique, même à 35°, mais que la réaction est incomplète. Avec des dilutions de 10 à 20 volumes pour 10000 volumes d'air on n'oxyde qu'une fraction variant entre 1 à 2 dixièmes. »

Nos expériences montrent qu'à des dilutions plus grandes encore la fraction d'acétylène oxydée continue à diminuer; par exemple, un mélange de 4 volumes d'acétylène dans 10000 d'air ne nous donne avec le chloroforme qu'une teinte insensible qui ne correspond même pas à un demi-cent millième de notre gamme colorée.

Dans ces mêmes conditions, le passage d'un même volume d'air ($3^{l},5$) contenant un seul dix-millième d'oxyde de carbone, c'est-à-dire une dilution quatre fois plus grande, nous donne une coloration intense.

Un mélange de 1 volume d'acétylène dans 10000 volumes d'air ne produit aucune coloration.

Donc, dans les conditions où nous utilisons notre appareil avertisseur d'oxyde de carbone, l'action de l'acétylène, en admettant même, ce qui est douteux, qu'on constatât sa présence dans les locaux habités, n'influerait en rien sur la détermination quantitative et même qualitative de l'oxyde de carbone.

Si cet appareil devait servir à des déterminations industrielles, il conviendrait de faire ce que nous faisons dans le laboratoire, c'est-à-dire d'éliminer non seulement l'acétylène, mais tous les gaz (hydrogène sulfuré, vapeurs nitreuses, etc.) qui, dans ces cas particuliers, peuvent exister accidentellement dans l'atmosphère examinée. Dans le laboratoire et quand nous avons besoin d'une extrême précision, ce n'est plus dans le chloroforme, mais dans une solution de potasse que nous recevons l'iode dégagé (modification *Rabourdin-Nicloux*).

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage de petites quantités de chloroforme; son dosage : 1° dans l'air; 2° dans le sang ou dans un liquide aqueux.* Note de M. **Maurice Nicloux**, présentée par M. Armand Gautier.

On connaît la réaction classique de J.-B. Dumas :

$$CHCl^3 + 4KOH = 3KCl + HCO^3K + H^2O.$$

Un certain nombre d'auteurs se sont déjà servis de cette décomposition du chloroforme par la potasse en vue du dosage de quantités notables. G. Chancel et P. Parmentier, les premiers, l'ont employée au cours de leurs recherches sur l'hydrate de chloroforme et sur la solubilité du chloroforme dans l'eau; puis viennent dans l'ordre chronologique : L. de Saint-Martin, A.-P. Saunders, Puckner (¹). Tous ont reconnu qu'en opérant en tube ou en vase scellé, la réaction ci-dessus est quantitative et peut servir, par la détermination du chlore, au dosage du chloroforme; ils ont opéré sur des quantités variant de $0^g,2$ à 2^g.

Cette réaction peut-elle s'appliquer aux petites quantités de chloroforme (maximum : $0^g,1$) et peut-on éviter la complication du tube scellé? J'y suis arrivé de la façon suivante :

Dans un ballon muni d'un bouchon de liège dans lequel passe l'extrémité d'un réfrigérant énergique à reflux, on introduit un certain volume d'une solution alcoolique titrée de chloroforme (préparée en brisant au sein de l'alcool une ampoule de verre contenant un poids connu de chloroforme), puis de l'alcool pour compléter le volume de 60^{cm^3}, et enfin 10^{cm^3} de potasse alcoolique à 10 pour 100, exempte de chlorures. On porte à l'ébullition 30 à 45 minutes et, pour plus de sûreté, 1 heure pour les quantités supérieures à 50^{mg}. On refroidit alors le ballon, on ajoute une petite quantité d'eau (15^{cm^3}), et l'on neutralise exactement en se servant de la phtaléine comme indicateur; il se précipite du sulfate de potasse; dans le liquide exactement décoloré, on ajoute du chromate neutre de potasse, et l'on titre avec une solution de nitrate d'argent renfermant $8^g,535$ de ce sel par litre, dont 1^{cm^3} représente 2^{mg} de chloroforme. Un demi-dixième de centimètre cube de la solution d'argent produisant le virage (²), la quantité de chloroforme est donc déterminée avec une erreur absolue qui ne dépasse pas $0^{mg},1$; l'erreur

---

(¹) On trouvera les indications bibliographiques complètes dans les *Comptes rendus de la Société de Biologie,* séance du 13 janvier 1906.

(²) En prenant quelques précautions dont on trouvera les détails dans les *C. R. de la Société de Biologie,* séance du 13 janvier 1906; la sensibilité est de même ordre par la méthode au sulfocyanure.

relative est de : 1 pour 100 environ, la quantité de chloroforme oscillant autour de 10^{mg}; de 0,2 pour 100, quand cette quantité est de 50^{mg}.

Voici les résultats de quelques expériences :

	Première série.				Deuxième série.			
Chloroforme mis en milligrammes....	5	10	20	100	4	10	20	40
Chloroforme retrouvé en milligrammes.	5	9,8	19,4	96	4	9,9	19,7	39,4

Ces chiffres montrent l'exactitude de la méthode; on peut, il est vrai, constater une erreur en moins de 1,5 à 2 pour 100; mais, cette erreur se reproduisant constamment dans tous les essais, je la suppose systématique [1].

En possession de cette méthode j'ai cherché à l'appliquer à la recherche du chloroforme dans quelques conditions intéressantes aux points de vue physiologique et médico-légal, savoir : dosage du chloroforme dans l'air, dosage dans le sang ou dans un liquide aqueux quelconque.

a. Dosage du chloroforme dans l'air. — Pour amener tout le chloroforme en vapeur dans l'air à l'état de dissolution dans l'alcool, j'opère comme il suit :

On fait passer l'air contenant le chloroforme dans deux barboteurs à analyse organique placés à la suite l'un de l'autre et contenant de l'alcool à 95°. Le second sert de témoin; on constate que, si le courant de gaz n'est pas trop rapide (1^{l} en 30 minutes), le premier tube suffit à lui seul à arrêter, pour la plus grande partie, la vapeur de chloroforme.

Pour justifier ce mode opératoire si simple, j'ai institué un certain nombre d'expériences de contrôle dont on trouvera, par ailleurs, le mode opératoire et les résultats [1].

b. Dosage du chloroforme dans le sang ou dans un liquide aqueux quelconque [2]. — Pour faire la substitution du milieu alcoolique au milieu aqueux, il suffit d'opérer ainsi :

On ajoute au sang ou au liquide aqueux cinq fois son volume d'alcool à 80°-95° acidifié d'acide tartrique (0^{g},25). On place le tout dans un ballon, on distille dans l'appareil de Schlœsing qui fonctionne comme appareil à distillation fractionnée et l'on recueille le liquide distillé dans 10$^{cm^3}$ d'alcool à 95°, placé, avant toute distillation, dans l'éprouvette qui recevra le liquide distillé; on distille le tiers du volume total qui renferme

---

(1) Je note, en passant, que cette erreur a été signalée, et justement pour cette même valeur de 2 pour 100, par L.-G. de Saint-Martin.

(2) *Société de Biologie.* Séance du 13 janvier 1906. On y trouvera la technique de ces expériences.

alors la totalité du chloroforme, en dissolution dans l'alcool, et l'on termine le dosage comme il a été dit plus haut ([1]).

Je donnerai ici quelques-uns des résultats :

Chloroforme ajouté à 20^{cm^3} de sang...	5^{mg}	10^{mg}	15^{mg}	20^{mg}
Chloroforme retrouvé	$4^{mg},9$	$9^{mg},7$	$14^{mg},4$	$19^{mg},6$

C'est, comme on le voit, à peu de chose près, la même erreur systématique, de 2 pour 100 environ, déjà signalée plus haut pour le chloroforme pur.

En résumé, les méthodes de dosage que je viens d'exposer donnent la possibilité au physiologiste et au médecin légiste d'effectuer le dosage du chloroforme, par l'emploi d'une technique simple, rapide, d'une très grande exactitude.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la combustion de l'acétylène par l'oxygène.* Note de M. **Paul Mauricheau-Beaupré**, présentée par M. H. Moissan.

On sait depuis longtemps que l'azote peut s'oxyder *par entraînement* dans toutes les combustions à l'air; M. Berthelot a précisé les conditions de cette oxydation ([2]).

Ayant eu à étudier la combustion, par des appareils tels que le chalumeau oxy-acétylénique, de l'acétylène avec l'oxygène, j'ai constaté que la grande vitesse des gaz pratiquement nécessaire pour empêcher le retour de la flamme, la haute température de celle-ci et son faible volume produisaient dans l'air des quantités notables d'ozone et de composés oxygénés de l'azote, quantités variables d'ailleurs avec les autres conditions de l'expérience.

Ces gaz, dilués dans les produits de la combustion, vapeur d'eau et gaz carbonique, agissent sur l'iodure de potassium, décolorent l'indigo, brunissent l'oxyde de thallium et présentent au tournesol une réaction nettement acide. Si l'on absorbe les composés oxygénés de l'azote par des lavages successifs à l'acide sulfurique pur et à la potasse, on décèle la présence de l'ozone, en constatant par exemple que l'iodure de potassium,

([1]) M. Armand Gautier a déjà donné une méthode de dosage qui consiste à déplacer le chloroforme du sang, porté à 60°, par un courant d'hydrogène, à faire passer le mélange gazeux dans un tube au rouge et à doser par l'argent l'acide chlorhydrique formé (voir son *Cours de Chimie*, 2e édition, p. 62).

([2]) *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1345, 1662, et surtout *Annales de Chimie*, 7e série, t. XXI, p. 144 à 201.

qui est encore altéré par les gaz restants, cesse de l'être aussitôt que ceux-ci ont été chauffés à 200°.

J'ai vérifié en outre que les composés oxygénés de l'azote, dans les conditions chimiques et dans l'état de dilution où ils se présentent à la suite de combustions vives telles que celles du magnésium, de l'hydrogène ou de l'acétylène dans l'air, ont une action réductrice marquée sur l'anhydride iodique chauffé à 80°, et qu'il en est de même de l'air qui a subi une série d'étincelles électriques.

On peut, même dans le cas où les atmosphères industrielles contiennent des vapeurs nitreuses, utiliser l'appareil si pratique de MM. Albert-Lévy et Pécoul, à la condition d'arrêter au préalable les composés oxygénés de l'azote. J'y suis arrivé (par un procédé analogue à celui employé par M. Armand Gautier pour arrêter les gaz acides de l'atmosphère) en faisant passer les gaz provenant de la combustion de l'acétylène avec l'oxygène dans une série de tubes contenant de petits cristaux de sulfate ferreux, imprégnés de potasse concentrée; dans ces conditions, l'appareil de MM. Albert-Lévy et Pécoul témoigne que la quantité d'oxyde de carbone est inférieure à $\frac{1}{100000}$.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Proportionnalité directe entre le point cryoscopique d'une eau minérale de la classe des bicarbonatées et la composition de cette eau exprimée en sels anhydres et en monocarbonates.* Note de M. **Lucien Graux**.

Les recherches que j'ai faites depuis plus d'une année sur la cryoscopie des eaux minérales m'ont permis de déterminer d'une façon rigoureuse la relation existant entre le point cryoscopique d'une eau minérale de la classe des bicarbonatées et sa composition.

Les analyses des eaux minérales sont rédigées habituellement en bicarbonates. Il n'existe alors aucune relation entre le chiffre total de leurs minéralisations et celui de leurs points cryoscopiques.

C'est ainsi que l'analyse de l'eau de Châtel-Guyon se présente avec un total de 8g,3986. Or, son point cryoscopique est : $\Delta = -0,338$.

On sait d'autre part que le point cryoscopique d'une solution isotonique (c'est-à-dire de 9g par litre) est $\Delta = -0,560$.

Le rapport des points cryoscopiques est :

$$\frac{-0,560}{-0,350} = 1,600.$$

Le rapport des minéralisations de l'eau de Châtel-Guyon et de la solution isotonique

est alors inexplicable :

$$\frac{9}{8,39} = 1,050.$$

J'ai recalculé cette analyse en monocarbonates : le total obtenu est de $5^g,832$.

Le rapport des minéralisations concorde cette fois d'une façon très satisfaisante avec celui des points cryoscopiques :

$$\frac{9}{5,832} = 1,540.$$

Il en est de même pour les autres eaux bicarbonatées. A Royat, par exemple, le chiffre total de la minéralisation est de $3^g,847$ au lieu de $5^g,623$ et à Vichy (Célestins) de $4^g,8639$ au lieu de $8^g,244$, etc.

Dans toutes les eaux observées le point cryoscopique était proportionnel au chiffre total exprimé en monocarbonates et entièrement hors de proportion avec celui de la minéralisation hypothétique des bicarbonates.

Voulant préciser la façon dont se comporte dans une eau minérale l'acide carbonique dit *demi-libre,* j'ai expérimenté avec des solutions pures de carbonate et de bicarbonate de soude.

Le point cryoscopique d'une solution contenant par litre un dixième de la molécule-gramme de carbonate de soude, c'est-à-dire $10^g,6$, est $-0,455$.

Celui d'une solution contenant par litre un dixième de molécule-gramme de bicarbonate de soude pur, c'est-à-dire $8^g,4$, est $-0,389$.

Or le point cryoscopique d'une solution contenant une demi-molécule-gramme de carbonate bisodique (soit 5,3 de carbonate) est $-0,356$, c'est-à-dire un chiffre sensiblement le même que celui de la solution précédente.

Il s'ensuit que, dans une solution de bicarbonate sodique, seule la molécule de carbonate influe sur la pression osmotique. L'acide carbonique demi-libre ne se comporte pas autrement au point de vue cryoscopique que s'il était entièrement libéré.

J'ai donc le droit de conclure des recherches précédentes qu'il serait rationnel de présenter les analyses des eaux minérales sous forme de monocarbonates.

On peut formuler ainsi la loi que j'ai déterminée :

Il existe une proportionnalité directe entre le point cryoscopique d'une eau minérale de la classe des bicarbonatées et la composition de cette eau, exprimée en sels anhydres et en monocarbonates.

MINÉRALOGIE. — *Sur les cristaux mixtes d'azotates alcalins.* Note de M. **Fréd. Wallerant**, présentée par M. de Lapparent.

J'ai déjà entretenu l'Académie des propriétés des cristaux mixtes de certains azotates alcalins. Je voudrais aujourd'hui lui signaler les particularités les plus intéressantes des cristaux mixtes des autres azotates.

Considérons d'abord ceux qui résultent de la cristallisation simultanée des azotates d'ammonium et de rubidium. Ces deux sels se mélangent en toutes proportions pour cristalliser, mais s'il y a continuité entre les cristaux mixtes au point de vue de la composition, sous le rapport des propriétés physiques, ils se répartissent en trois séries absolument distinctes. Les cristaux de l'une sont rhomboédriques quasi-cubiques, isomorphes des cristaux d'azotate de rubidium pur; les cristaux d'une deuxième série sont isomorphes des cristaux d'azotate d'ammonium; mais ce sont les cristaux de la troisième série, placée entre les deux autres, qui présentent de l'intérêt. Pour pouvoir le mettre en évidence, il me faut rappeler les propriétés de l'azotate de thallium. Ce dernier, orthorhombique, cristallise presque toujours en octaèdres, dont les faces ont reçu les caractéristiques (111); il en résulte pour les paramètres les valeurs 0,511 : 1 : 0,651, qui sont très voisines des valeurs des paramètres de l'azotate de potassium. On en concluait que les deux sels étaient isomorphes et, comme les angles des faces *m* sont de 118°52′ dans l'azotate de potassium et de 125°52′ dans l'azotate de thallium, il en résultait que, dans deux cristaux isomorphes, les différences entre les angles pouvaient s'élever à 7°. Or il n'y a en réalité aucun rapport entre les formes cristallines de ces deux azotates. Si en effet on comprime une section de $TlAzO^3$, parallèle à p, c'est-à-dire perpendiculaire à la bissectrice aiguë des axes optiques, on détermine la formation de quatre systèmes de macles dodécaédriques, c'est-à-dire dont les plans sont orientés comme les quatre plans b^1 d'un cristal quadratique : les traces des plans de macles font en effet des angles très voisins de 45° avec les traces des plans de symétrie.

Les cristaux d'azotate de thallium sont donc quasi-quadratiques, ce qui se comprend, car si l'on multiplie par 2 le premier paramètre, on obtient les valeurs 1,022 : 1 : 0,651, voisines de 1 : 1 : 0,702, paramètres d'un cristal cubique rapporté à deux axes binaires et à un axe quaternaire. Il n'y a donc aucun rapport entre ces cristaux quasi-quadratiques et les cristaux

de $KAzO^3$, qui sont quasi-ternaires, comme le montre la présence de macles dont les plans font entre eux des angles voisins de 120°. Cela posé, les cristaux mixtes de la troisième série présentent tous les caractères physiques des cristaux de $TlAzO^3$: mêmes macles, orientées de la même façon relativement aux axes optiques, même angle pour ces axes, même signe optique, même biréfringence moyenne et même dispersion : de telle sorte qu'il est impossible de distinguer les préparations des deux espèces de cristaux. On est donc amené à cette conclusion que les azotates d'ammonium et de rubidium, qni ne sont ni l'un ni l'autre isomorphes de l'azotate de thallium, donnent par leur mélange des cristaux possédant cette isomorphie.

A la température ordinaire, les azotates de potassium et d'ammonium donnent également trois séries de cristaux mixtes : la première comprenant des cristaux orthorhombiques, isomorphes du $KAzO^3$; la seconde, séparée par une lacune de la précédente, comprenant des cristaux monocliniques; et la troisième, en continuité de composition chimique avec la précédente, comprenant des cristaux isomorphes du $AmAzO^3$. Quand on augmente progressivement la quantité de $KAzO^3$, on constate que la modification du $AmAzO^3$, stable entre 32° et 82°, devient stable dans les mélanges à des températures de plus en plus basses et que c'est à cette modification qu'appartiennent les cristaux monocliniques de la seconde série; dans ces cristaux, l'angle des axes optiques va en augmentant et devient supérieur à 90°, de sorte que les cristaux, d'abord positifs, sont ensuite négatifs. En outre, il faut signaler que la modification rhomboédrique du $KAzO^3$ devient biaxe dans les cristaux mixtes, l'angle des axes augmentant avec la teneur en $AmAzO^3$.

Enfin, je terminerai en faisant remarquer qu'à la température ordinaire il n'y a que deux azotates alcalins qui soient isomorphes, les azotates de rubidium et de cæsium. Les autres ne sont isomorphes qu'à des températures plus élevées et en général dans un intervalle limité.

MINÉRALOGIE. — *Les roches alcalines des environs d'Évisa* (*Corse*). Note de M. **Deprat**, présentée par M. A. Lacroix.

Nous avons consacré cette année une assez longue période à l'étude des roches alcalines signalées sur la feuille de Vico par MM. Le Verrier et Nen-

tien [1]. Ces auteurs indiquent l'existence de granulites sodiques dans le massif des Calanques de Piana. M. Nentien, qui a plus spécialement étudié la question, localise ces roches dans la gorge de la Speluncata entre Ovisa et Ota, sur une longueur de 1^{km} pour 200^m à 300^m de large; en outre, il considère comme appartenant au même type, mais altéré, les granulites des Calanques de Piana. Des recherches détaillées nous ont fait voir que les granulites des Calanques sont des granulites à biotite n'appartenant pas à cette série. Quant au gisement des roches sodiques d'Évisa, il est plus considérable qu'on ne le supposait : il a 12^{km} environ de longueur et 6^{km} de largeur.

Les crêtes de la Scalella, du Forcelle, le Capo alla Cuculla, toute une partie de la vallée de Lonca (versant Sud), le Capo al Frassello sont occupés par ce type spécial; de sorte que le gisement couvre une superficie de 75^{km^2} environ. Ces roches, loin d'être un type rare, sont donc, au contraire, abondantes en Corse.

L'étude minéralogique d'une partie de ces roches a été faite, il y a quelques années, par M. A. Lacroix d'après des échantillons recueillis dans la Spelunca par M. Nentien. Nos études sur le terrain nous ont permis de recueillir des types très variés montrant une succession d'injections filoniennes d'acidité décroissante dans la masse principale.

Cette dernière est constituée par les *granulites* à *riébeckite* et *ægyrine* du type normal décrites par M. A. Lacroix, riches en *anorthose* et *albite*. La teneur en SiO^2 est élevée de 76 pour 100 environ; le *quartz* est très abondant. Tous les types de structure des roches de ce groupe sont représentés : modes granitique, granulitique, pegmatoïde, micropegmatoïde, microgranulitique. Les pegmatites ont été indiquées par M. Nentien près du pont génois de la Spelunca, nous en avons trouvé des gisements plus beaux et plus étendus dans le massif de la Cuculla, notamment au col de Salto où l'on peut recueillir des cristaux de riébeckite de 20^{cm} de longueur. La composition normale de ces roches est la suivante : quartz, orthose, anorthose, albite, riébeckite, parfois ægyrine, *astrophyllite* rare, *zircon* abondant, parfois *fluorine*. Ces roches, qui forment le type le plus ordinaire, sont traversées par des filons dans lesquels l'ægyrine prédomine et parfois existe *seule*, en fait d'élément coloré. Nous avons recueilli de beaux échantillons dans lesquels ce minéral en prismes de 3^{cm} de longueur est uniquement accompagné de quartz, d'orthose, anorthose et albite.

Les filons d'âge plus récent sont surchargés de riébeckite; au Capo alla Cuculla, ce

---

(1) LE VERRIER, *Comptes rendus*, t. CIX, 1889, p. 38. — NENTIEN, *Étude sur la constitution géologique de la Corse*, 1897. Paris, Imprimerie nationale.

minéral forme plus des deux tiers de la roche; l'acidité de celle-ci est alors beaucoup plus faible; enfin certains échantillons sont presque uniquement composés de riébeckite et parfois d'un peu d'ægyrine.

Sur la bordure du massif, dans les gorges de Lonca, nous avons observé des filons d'une roche formée de longs microlites d'albite et d'anorthose avec riébeckite et œgyrine et injectés dans des tufs probablement carbonifères; le quartz y est plus rare, et la roche passe parfois à de véritables syénites à ægyrine.

Les filons aplitiques perçant le granite sont abondants; M. Nentien en a signalé quelques-uns. Nous en avons recueilli un près d'Ota, ne renfermant que du quartz, de l'anorthose et de l'ægyrine, en prismes fins et allongés.

En résumé, les roches alcalines à riébeckite et œgyrine d'Évisa appartiennent à un magma spécial qui paraît avoir donné au début de puissantes masses intrusives très acides, assez riches en soude, mais dont l'acidité a été en décroissant, tandis que l'enrichissement en soude allait croissant, de sorte que les derniers types, les plus récents, sont des roches de couleur foncée, avec alcalis en excès (soude dominante). Nous avons désiré surtout mettre ce fait en lumière dans la présente Note. L'étude détaillée des différents types sera faite, au point de vue minéralogique et chimique, dans un Mémoire spécial, où nous chercherons à mettre en relief, par les résultats de l'analyse chimique, l'évolution du magma qui leur a donné naissance.

Quant à la question d'âge, nous croyons que la mise en place des types les plus acides est antécarbonifère; elle a dû se terminer vers la fin de cette période pour les types les plus basiques (1).

Nous avons recueilli dans les granulites sodiques d'Évisa des enclaves de cornéennes, dans lesquelles l'action du magma a fait naître en abondance la riébeckite, et une hornblende sodique verte.

PHYSIOLOGIE. — *Sur le débit urinaire.* Note de MM. **Henri Lamy** et **André Mayer**, présentée par M. Dastre.

Dans une Communication précédente, développée dans un Mémoire plus détaillé (2), nous avons montré qu'il n'y a pas de rapport direct et simple entre les variations de composition du sang et celles de l'urine; la compa-

---

(1) Concurremment peut-être avec les trachytes et andésites d'Osani.

(2) *Comptes rendus*, t. CXL, 1905, p. 683 et *Journal de Physiologie et de Pathologie générales*, 4e série, t. VII, p. 679.

raison des concentrations de chaque substance dans le sang et dans l'urine montre que le rein accomplit un travail actif de sélection.

Nous nous sommes demandé si un phénomène analogue se produit en ce qui concerne, non plus la composition, mais la quantité d'urine. En précisant la question, il s'agit de savoir quel rapport existe entre le débit de l'urine (ou mieux de l'eau de l'urine) et le débit du sang (ou mieux de l'eau du sang) dans le rein.

Opérations. — Le débit de l'urine se mesure directement. La quantité d'eau contenue dans le sang à chaque moment peut être connue en cherchant le poids sec d'une quantité donnée de sang. La connaissance du débit du sang dans le rein nécessite une technique particulière : les animaux (chiens de grande taille) sont chloralisés. On fait rapidement une laparotomie; on passe sous la veine cave, à un niveau un peu supérieur à celui de l'abouchement des veines rénales, un gros fil souple. Puis on lie l'une des veines iliaques primitives et toutes les veines affluentes dans l'autre iliaque. On suture la paroi intestinale. On découvre alors la veine fémorale à la cuisse; on l'incise. L'animal est prêt pour l'expérience : chaque fois que l'on veut mesurer le débit du sang dans le rein, par l'ouverture de la fémorale on introduit un gros tube d'étain dans la veine cave, jusqu'au-dessous des rénales. On tend le fil placé sous la cave, au-dessus des rénales : le sang des rénales s'écoule tout entier par le tube d'étain dans une éprouvette graduée, et l'on en mesure le débit au chronographe. D'autre part, on recueille à ce moment une certaine quantité de sang carotidien qu'on pèse immédiatement et qu'on pèse de nouveau après l'avoir desséché 3 jours dans une étuve à 120°.

Les variations de composition et le débit du sang sont obtenus par l'injection intraveineuse de chlorure de sodium, de sulfate de soude, de sucres et d'urée. On suit parallèlement le débit et la composition du sang et de l'urine. L'étude des protocoles d'expérience permet de dégager les faits suivants :

I. Lorsqu'on fait des injections de solutions très concentrées de sucres ou de saccharose on constate un certain parallélisme entre le débit de l'eau du sang dans le rein et le débit de l'urine. Mais, même dans ces cas de parallélisme apparent, un certain nombre d'observations s'imposent.

1° *Il n'y a pas de rapport entre les chiffres absolus de l'accélération du débit de l'eau du sang à travers le rein, et du débit urinaire :* Après l'injection d'une même dose de saccharose, le débit de l'eau dans le rein devient dans une expérience 1,5 fois, dans une autre 2 fois plus rapide; le débit de l'urine devient 200 fois plus fort dans la première, 40 fois dans la seconde.

2° *Les différentes substances qui accélèrent également le débit du sang n'accélèrent pas également le débit urinaire :* Par exemple, l'injection d'une cer-

taine dose de Na Cl et celle d'une certaine dose de saccharose, accélèrent toutes deux 1,02 fois le débit de l'eau du sang dans le rein. Mais la première accélère le débit urinaire 6 fois, la seconde 46 fois. D'ailleurs d'une façon générale, les sucres accélèrent beaucoup plus (5 à 10 fois) le débit urinaire que le chlorure de sodium.

3° 1 heure environ après l'injection du sucre, le débit de l'eau du sang et le débit urinaire diminuent, mais *non parallèlement*. Le débit du sang diminue beaucoup plus vite. Dans certains cas, le débit du sang peut devenir moitié moindre de ce qu'il était avant l'injection, le débit de l'urine étant encore 20 fois plus fort.

II. Mais toute une série d'expériences apporte à la question qui nous occupe une réponse beaucoup plus décisive. A la suite d'injections de solutions de concentration moyenne (1^g par kilogramme d'animal) de Na Cl, ou de saccharose et *à la suite d'injection, même à haute dose, d'urée,* le débit de l'eau du *sang à travers le rein diminue, le débit urinaire augmente.*

Exemple :

La première colonne indique la durée de l'observation. Tous les débits sont calculés pour 10 minutes. L'eau est exprimée en millilitres, l'urée en milligrammes. Dosage de l'urée dans l'urine par la méthode de Moreigne, dans le sang par celle de Gréhant. (9 décembre 1905. Bâtard caniche 18^{kg}.)

	Débit du sang.			Débit de l'urine.	
Durée.	Sang total.	Eau.	Urée.	Eau.	Urée.
20 min	3000	2511	252	5	33
Injection de 30^g d'urée dans 100^{cm^3} d'eau en 4 minutes.					
15	1980	1572	2376	266	585
30	1080	852	1404	70	207
40	840	656	957	5	12

Conclusions. — *Le débit urinaire ne dépend directement ni du débit du sang, ni du débit de l'eau du sang dans le rein. Les cellules rénales jouent dans l'excrétion de l'eau un rôle actif.*

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur la vitelline de l'œuf.* Note de M. L. Hugouneno, présentée par M. Armand Gautier.

Le vitellus de l'œuf des oiseaux contient plusieurs principes immédiats d'une grande importance dans l'édification des tissus de l'embryon : les

graisses, les lécithines, l'hématogène, cette nucléoprotéide que nous avons récemment étudiée [1] et où s'accumulent, en même temps que le fer du sang, la plupart des éléments minéraux : le phosphore, le soufre, la chaux, la magnésie. De tous ces principes immédiats du vitellus le plus important par sa masse est la matière albuminoïde combinée à la nucléoprotéide, la vitelline proprement dite. C'est cette matière que j'ai soumise à une hydrolyse énergique pour étudier ses produits de dédoublement.

1^{kg} de vitelline de l'œuf de poule préparée par les procédés ordinaires a été traité à l'ébullition, pendant 16 heures, par de l'acide sulfurique dilué de 2^{vol} d'eau. Pour 1^{kg} de vitelline on a employé 6^{kg} d'acide étendu, en ayant soin d'ajouter 100^{g} de chlorure de sodium pour assurer une destruction plus complète de la substance albuminoïde.

Du liquide noir ainsi obtenu, on a isolé les diamines par l'acide phosphotungstique et on les a séparées ensuite par la méthode de Kossel et Kutscher. L'eau mère, privée d'acide phosphotungstique par la baryte, contient les monoamides : on l'évapore ; les acides monoamidés sont éthérifiés par l'alcool et l'acide chlorhydrique ; on sépare les éthers par distillation fractionnée sous pression réduite et on les saponifie par la baryte : les acides devenus libres sont enfin isolés grâce à une longue série de cristallisations.

De ce dédoublement de la vitelline nous avons pu extraire et caractériser les composés suivants :

Arginine $C^6H^{14}Az^4O^2$	1 pour 100 de vitelline
Histidine $C^6H^9Az^3O^2$	2,2 »
Lysine $C^6H^{14}Az^2O^2$	1,2 »
Tyrosine $C^9H^{11}AzO^3$	2,0 »
Leucine droite $C^6H^{13}AzO^2$	6,8 »
Acide amino-valérique $C^5H^{11}AzO^2$	1,5 »
Acide pyrrolidine-carbonique $C^5H^9AzO^2$	moins de 0,5 pour 100
Alanine $C^3H^7AzO^2$	» 0,5 »
Glycocolle $C^2H^5AzO^2$	» 0,2 »
Sérine $C^3H^7AzO^3$	» 0,2 »
Phénylalanine $C^9H^{11}AzO^2$	0,7 pour 100
Acide glutamique $C^5H^9AzO^2$	0,9 »
Acide aspartique $C^4H^7AzO^2$	0,7 »

Ajoutons, à ces composés, des matières humiques en abondance, de l'ammoniaque et une base non déterminée précipitable par l'acide phosphotungstique et dont le picrate, fusible à 95°, était en quantité trop faible pour qu'on ait pu la caractériser.

---

[1] L. Hugounenq et Albert Morel, *Comptes rendus*, 10 avril et 20 novembre 1905.

Il est à remarquer que la caséine, comme la vitelline, ne donne que très peu de glycocolle, en admettant même que ce glycocolle ne provienne pas d'une impureté.

La caséine et la vitelline donnent les mêmes produits de dédoublement et, autant qu'on puisse s'en rendre compte, les proportions respectives des acides amidés sont de même ordre.

La matière albuminoïde fondamentale du lait et celle du jaune de l'œuf sont manifestement très voisines : elles sont formées l'une et l'autre par l'union d'une albumine avec une paranucléine. Les paranucléines diffèrent; mais les albumines se comportent à l'hydrolyse comme si elles étaient constituées de la même façon.

A l'analogie des fonctions physiologiques correspond une analogie de structure (1).

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Nouvelles recherches sur les oxydations produites par les tissus animaux en présence des sels ferreux.* Note de M. F. **Battelli** et de Mlle L. **Stern**, présentée par M. A. Chauveau.

Nous avons démontré que les émulsions de muscles de cheval ou de chien mises en présence des sels ferreux décomposent énergiquement l'acide lactique avec dégagement de CO^2. Nous avons émis l'hypothèse que cette oxydation de l'acide lactique serait due à l'action combinée du sulfate ferreux et du peroxyde d'hydrogène. Ce dernier se formerait dans les tissus lorsqu'on les met en contact avec de l'oxygène. Quant au sel ferreux, il serait représenté dans l'organisme par l'anticatalase.

L'organisme animal brûle complètement les hydrates de carbone, les graisses, les acides gras, etc., mais chez les mammifères l'azote est éliminé principalement sous forme d'urée. Nous avons recherché si le système peroxyde d'hydrogène-sel ferreux oxyde l'urée. Nous avons constaté que cette oxydation ne se fait pas ou que du moins il n'y a pas formation de CO^2. On sait au contraire que ce même système (peroxyde d'hydrogène-sel ferreux) oxyde complètement jusqu'à formation de CO^2 et d'eau les hydrates de carbone et les acides de la série grasse. Nous avons ainsi une nouvelle analogie entre les oxydations qui ont lieu dans l'organisme animal et celles

(1) J'ai été aidé, dans ces recherches, par mon préparateur, M. J. Galimard, que je tiens à remercier.

qui peuvent être produites par le peroxyde d'hydrogène en présence d'un sel ferreux.

Dans nos premières recherches nous avions constaté que les émulsions de muscles mises en présence de sulfate ferreux ne décomposent pas l'acide lactique en l'absence d'oxygène. Les émulsions de rein de cheval se comportent de la même manière. Ce résultat nous amène à supposer qu'il existe dans les tissus animaux une substance qui, en présence de l'oxygène, donne lieu à la formation de peroxyde. Nons aurions ainsi dans les tissus un *peroxydogène* qui produit du peroxdye d'hydrogène lorsqu'il se trouve en contact avec de l'oxygène libre ou très faiblement lié.

Nous avions en outre constaté qu'après la mort les muscles perdent rapidement la propriété d'oxyder l'acide lactique en présence du sel ferreux. On peut supposer que cela est dû à une altération du peroxydogène. Or, nous avons trouvé que le peroxydogène se garde beaucoup plus longtemps si l'on a soin d'alcaliniser les extraits. Nous procédons de la manière suivante. Les tissus sont pris immédiatement après la mort de l'animal. On les broie. On ajoute un égal volume d'une solution d'hydrate de sodium à 1 pour 1000. Lorsqu'il s'agit de muscles il est souvent nécessaire d'ajouter après quelques heures une nouvelle quantité d'hydrate de sodium, parce que la formation d'acide dans les muscles après la mort est plus considérable que dans les autres tissus.

Ces émulsions alcalinisées, gardées à très basse température, conservent leur peroxydogène pendant plusieurs jours. Le peroxydogène paraît au contraire se détruire rapidement en milieu acide. Si l'on acidifie légèrement par un acide organique (1 pour 1000 d'acide acétique par exemple) les émulsions de tissus, ces émulsions perdent très vite la propriété d'oxyder l'acide lactique en présence d'un sel ferreux.

Les émulsions de rein de cheval donnent une décomposition de l'acide lactique beaucoup plus considérable que celle produite par les muscles. Nous préférons actuellement employer les émulsions de rein.

Dans nos expériences précédentes, la quantité de sulfate ferreux ajoutée à l'émulsion de tissus était toujours la même. Elle correspondrait à $0^{g},50$ de sulfate pour 100^{cm^3} d'émulsion. Nous avons recherché l'influence de la concentration du sulfate ferreux sur l'oxydation de l'acide lactique par les émulsions de rein. Nous avons trouvé qu'il existe une concentration optima, qui est représentée par une solution de 1 pour 500 environ de sulfate ferreux. Avec une concentration de 1 pour 100, on a un dégagement de CO^2 beaucoup plus faible qu'avec la concentration de 1 pour 500. Cette action retardatrice pourrait être expliquée par le fait que le sulfate ferreux concentré décompose le peroxyde d'hydrogène avec dégagement d'oxygène, en agissant ainsi comme la catalase. Par conséquent, une partie seulement du peroxyde formé dans les tissus pourrait être utilisé dans l'oxydation de l'acide lactique.

Nous avons aussi étudié l'influence de la température sur l'oxydation de l'acide lactique produite par l'émulsion de rein en présence du sulfate ferreux. Nous avons constaté qu'à une température inférieure à 15° l'acide lactique n'est pas oxydé ou du moins il ne l'est pas d'une manière appréciable. A mesure que la température s'élève,

l'oxydation de l'acide lactique augmente, mais nous n'avons pas encore pu déterminer la température optima. Celle-ci paraît varier avec les différentes préparations. L'oxydation ne se produit plus si l'on atteint une température de 65° environ. On pourrait donc supposer que le peroxydogène est détruit à une température élevée.

Ces recherches nous amènent aux conclusions suivantes :

Le peroxyde d'hydrogène n'oxyde pas l'urée en présence du sulfate ferreux. Ce fait constitue une nouvelle preuve de l'analogie qui existe entre les oxydations qui ont lieu dans l'organisme animal et celles produites par un système peroxyde d'hydrogène-sulfate ferreux.

L'oxydation de l'acide lactique par les émulsions de tissus en présence de sulfate ferreux n'a pas lieu en l'absence d'oxygène. On pourrait admettre que dans les tissus il existe un *peroxydogène* qui, en présence d'oxygène libre, produit du peroxyde. Le peroxydogène se garde bien en milieu alcalin et est rapidement détruit en milieu acide.

Il existe une concentration optima du sulfate ferreux pour obtenir le maximum d'oxydation de l'acide lactique en présence des émulsions de tissus.

L'oxydation de l'acide lactique par les émulsions de tissus en présence du sulfate ferreux n'a pas lieu à une température inférieure à 15° ou supérieure à 65°. On pourrait admettre que le peroxydogène se détruit à une température élevée.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'allure anomale de quelques protéolyses produites par la papaïne.* Note de MM. **C. Delezenne**, **H. Mouton** et **E. Pozerski**, présentée par M. Dastre.

I. Si l'on ajoute une solution de papaïne [1] à de l'ovalbumine crue ou à du sérum sanguin naturel et que l'on porte, aussitôt après mélange, le liquide, légèrement acidulé par l'acide acétique, à la température de 100°, on constate que, pour une dose convenable de ferment, la plus grande

---

[1] La papaïne dont nous nous sommes servis pour ces expériences provenait soit de sucs secs recueillis par nous-mêmes sur des papayers (*Carica quercifolia*), mis très obligeamment à notre disposition par M. Guignard, Directeur de l'École de Pharmacie, soit des produits fournis par la maison Merck sous le nom de *papaïne* ou « suc sec de *Carica papaya* ». La préparation vendue par la même maison sous le nom de *papayotine* ne nous a que très rarement donné de bons résultats.

partie des matières albuminoïdes est devenue tout à fait incoagulable par la chaleur.

Nous n'avons pas réussi à assigner de temps minimum à cette réaction : si rapidement qu'on procède au mélange des liquides et au chauffage consécutif, la transformation est effectuée. On obtient d'ailleurs des résultats du même ordre, soit que les mélanges aient été faits à la température du laboratoire, soit que les liquides, avant d'être mélangés, aient été amenés isolément à une température quelconque comprise entre 0° et 40°.

En opérant dans ces conditions on observe que la quantité de matières transformées varie d'une façon sensiblement proportionnelle à la racine carrée de la quantité de ferment ajouté, c'est-à-dire suivant la loi de Schütz-Borissow.

Il est bien entendu qu'aucune transformation ne se produit si la papaïne, avant d'être ajoutée aux matières albuminoïdes, a été portée pendant quelques minutes à la température d'ébullition.

Le liquide, filtré après précipitation complète des substances albuminoïdes coagulables par la chaleur, fournit les réactions caractéristiques des protéoses et des peptones. Précipité par le sulfate d'ammoniaque ou le sulfate de zinc à saturation, ce liquide donne encore une réaction du biuret très intense. Il s'agit donc bien d'une véritable digestion donnant en quelques instants, ainsi que nous le montrerons en détail un peu plus tard, des produits de transformation relativement avancés : albumoses secondaires et peptone vraie, les premières formant habituellement les $\frac{2}{3}$ ou les $\frac{3}{4}$ de la masse totale.

II. Si l'on abandonne pendant un certain temps, à la température du laboratoire (15°-20°) ou même à celle de l'étuve (40°), les mélanges d'albumine et de papaïne, avant de les porter à 100°, on constate que la réaction, loin de progresser comme l'on pourrait s'y attendre, paraît au contraire subir un retour en arrière. La quantité de matière coagulable par la chaleur augmente progressivement en effet avec le temps de contact préalable de l'albumine et du ferment. On observe par le fait une diminution parallèle de la quantité de substance digérée : après un contact préalable de 4 ou 5 heures à la température du laboratoire il n'est pas rare, par exemple, que cette quantité soit inférieure à la moitié de celle que donne une expérience de courte durée.

L'importance de cette régression *apparente* varie d'ailleurs dans des limites assez étendues, soit avec la nature de la matière à digérer (albumine d'œuf, sérums de différentes origines), soit avec la quantité de ferment

utilisé. Nous pouvons ajouter que ce phénomène n'a rien de commun avec celui qu'ont observé Danilewski et ses élèves dans leurs recherches sur la plastéine et les coaguloses.

L'expérience suivante mettra nettement en évidence les faits essentiels que nous venons de rapporter.

Solution de papaïne (suc sec de *Carica papaya*) à 2 pour 100 dans l'eau physiologique. Sérum de mouton étendu de 2^{vol} d'eau physiologique. Dans une série de flacons on distribue 15^{cm^3} de sérum dilué auxquels on ajoute 2^{cm^3} de la solution de papaïne. A l'un des flacons on ajoute, aussitôt après mélange, 2 gouttes d'acide acétique et l'on porte immédiatement à 100°. Les autres échantillons sont maintenus à la température du laboratoire et soumis au même traitement 5, 10, 15, 30 minutes, etc. plus tard. Après coagulation, les liquides sont jetés sur des filtres tarés, les précipités soigneusement lavés à l'eau acidulée, puis desséchés à 110° jusqu'à constance de poids. On fait un échantillon témoin en ajoutant à 15^{cm^3} de sérum dilué 2^{cm^3} de papaïne préalablement portée à 100° pendant 5 minutes.

Sérum dilué au $\frac{1}{3}$.	Papaïne à 2 pour 100.	Temps de contact avant coagulation par la chaleur.	Poids des matières albuminoïdes coagulables.	Quantité de substance transformée.
15^{cm^3}	2^{cm^3} (bouillie)	»	$0^g,405$	0^g (témoin)
»	2	1^{min}	0,181	0,224
»	»	5	0,182	0,223
»	»	10	0,198	0,207
»	»	15	0,216	0,189
»	»	30	0,230	0,175
»	»	1^h	0,254	0,151
»	»	2	0,263	0,142
»	»	4	0,276	0,129

Nous aurons à étudier ultérieurement, par différents procédés, dans quelles conditions précises se produit la digestion que nous venons de signaler et à quoi correspond l'apparente régression observée. Nous voulons seulement ici insister sur le phénomène nouveau d'une protéolyse très brusque produite par un ferment et sur l'apparence paradoxale d'une digestion d'autant moins intense que le ferment et la matière à digérer ont été laissés plus longtemps en contact.

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur le blanchiment des farines de blé.* Note de M. E. **Fleurent**, présentée par M. Th. Schlœsing.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie le résultat des recherches que j'ai poursuivies au cours de l'année 1905 sur le blanchiment des farines de blé.

1. Tout d'abord, l'expérience montre que seuls ont une valeur industrielle les procédés basés sur l'utilisation du peroxyde d'azote préparé soit par voie chimique, soit par l'action d'un arc à flamme sur l'air atmosphérique; l'oxygène pur, ozonisé, n'a aucune action sur la couleur des farines et si l'air ozonisé les blanchit, ce n'est que dans le cas où, par suite d'une action simultanée, il s'est chargé de produit nitreux; de plus, les farines traitées par l'ozone prennent une odeur repoussante qui détruit absolument leur valeur commerciale.

2. Calculée en bioxyde d'azote, la quantité de produit nitreux utilisé dans le blanchiment varie, avec la nature des farines, de 15^{cm^3} à 40^{cm^3} (à 0° et à 760^{mm}) par kilogramme de farine. Les farines ainsi blanchies ne subissent pas de modification sensible dans leur composition chimique et, par suite, dans leur valeur boulangère, comme le montre le Tableau suivant :

	Procédé chimique.		Procédé électrique.	
	Avant.	Après.	Avant.	Après.
Acidité	0,033	0,033	0,038	0,038
Matières grasses	0,58	0,61	1,02	1,03
Gluten	8,16	8,08	11,42	11,34
Gliadine	69,70	70,62	59,28	60,28

Elles donnent un pain dont la nuance jaunâtre est plus ou moins atténuée.

3. Ainsi que je l'ai montré le premier en 1904 [1], l'action du peroxyde d'azote se porte sur la matière grasse, huile jaunâtre qui donne aux farines leur teinte plus ou moins crémeuse; mais cette action n'est pas, comme on l'avait cru, une destruction de la couleur par oxydation. Le Tableau sui-

[1] *Congrès national de la Meunerie*, octobre 1904.

vant montre que le blanchiment coïncide avec une diminution de l'indice d'iode :

		Avant.	Après.
Échantillon 1 :	Indice d'iode......	86,44	80,79
» 2	»	81,70	65,20
» 3	»	86,10	56,70

Il s'ensuit que, par voie d'addition, le peroxyde d'azote est fixé sur la matière grasse dont la teinte passe au jaune orangé. Aux doses indiquées précédemment, cette fixation a pour effet de diminuer le pouvoir absorbant de l'huile pour les rayons lumineux, autrement dit, de rendre plus transparente la pellicule grasse qui recouvre chaque grain d'amidon, de sorte que la blancheur de celui-ci apparaît plus nettement dans les farines soumises au traitement que dans les autres. Le blanchiment par traitement chimique se différencie donc du blanchiment par vieillissement, celui-ci étant dû à la formation, par oxydation, d'acides gras fixes, blancs, qui, se précipitant au sein de la matière grasse, en diminuent la coloration apparente.

L'action de l'ozone est nettement différente de l'action du peroxyde d'azote et de l'action lente de l'oxygène de l'air. Le Tableau suivant montre en effet : 1° une augmentation de l'indice d'iode au lieu d'une diminution; 2° une formation d'acides volatils qui n'a pas lieu avec le peroxyde d'azote; 3° la stabilité de l'acidité totale au lieu de l'augmentation du simple au double qu'on observe toujours dans les quatre mois qui suivent la fabrication. Ce Tableau se rapporte à une huile de germes qui a été traitée, pendant 3 jours, au moyen d'un courant d'oxygène ozonisé dans un appareil à effluve de Berthelot :

		Après	
	Avant.	24 heures.	3 jours.
Acidité totale......	12,7	12,7	12,8
» volatile......	0	0,8	2,7
Indice d'iode........	118	123	123

4. La fixation du peroxyde d'azote sur la matière grasse de la farine permet l'établissement d'une réaction caractéristique des farines blanchies, réaction basée sur la différence de coloration des savons obtenus avec la matière grasse avant et après nitration.

On extrait, au moyen de la benzine, la matière grasse de 50^g de la farine suspecte. Après évaporation du dissolvant à basse température, on redissout l'huile dans 3$^{cm^3}$

d'alcool amylique, on transvase dans un tube à essai et l'on ajoute 1^{cm^3} d'alcool dans lequel on a dissous 10^g de KOH par litre. Dans le cas d'une farine normale, on n'observe aucun changement de la coloration jaune; dans le cas de la farine blanchie, la couleur passe au rouge orangé d'autant plus foncé que la farine a fixé plus de peroxyde d'azote. Cette réaction est assez sensible pour déceler l'addition de 5 pour 100 de farine blanchie à de la farine normale.

5. L'étude de l'action du peroxyde d'azote sur les produits de la mouture montre, par l'abaissement de l'indice d'iode, que la quantité de gaz fixé et par suite l'intensité du blanchiment est d'autant plus grande que la farine est plus pure. C'est ce que montre le Tableau suivant, obtenu à l'aide de farines provenant du même blé :

	Indice d'iode.		
	Avant.	Après.	Différence.
Farine supérieure	86,1	56,7	29,4
» première	86,6	82,1	4,5
» deuxième	88,8	88,1	0,7

L'expérience prouve, en effet, qu'au fur et à mesure que les farines s'enrichissent en débris cellulosiques, c'est sur ces débris que se porte l'action du gaz; par suite, on ne doit soumettre au blanchiment que des produits aussi exempts que possible de particules d'enveloppe et de germe.

6. Les expériences relatées dans le Mémoire complet montrent que le blanchiment est sans action sur les diastases et les ferments spéciaux de la farine, mais que la matière grasse, après traitement, s'acidifie d'autant plus lentement qu'elle a fixé plus de peroxyde d'azote. C'est dans ce sens seulement qu'on peut dire qu'il y a stérilisation et par conséquent augmentation du pouvoir de conservation par le blanchiment.

GÉOLOGIE. — *Sur la nappe charriée du Péloponèse*. Note de M. **Ph. Négris**, présentée par M. de Lapparent.

M. Cayeux a avancé, avec raison, que les couches d'Olonos de M. Philippson, dans le Péloponèse, appartiennent à une grande nappe de charriage. Cette nappe présente une discordance tectonique très marquée avec les couches qu'elles recouvre. La surface de recouvrement offre souvent de larges ondulations, tandis qu'au contraire les formations qu'elle sépare sont fortement plissées. D'autre part, les couches de chevauchement portent les traces évidentes d'efforts mécaniques énormes : les calcaires

sont divisés par des fissures nombreuses ressoudées; les jaspes aussi sont fendillés et souvent donnent un sol grésilleux. Les rognons de silex englobés dans les calcaires sont fréquemment aplatis, hachés et réagrégés par des filets calcaires.

D'autre part, tandis que la composition de la nappe varie peu, le substratum est très variable. C'est ainsi qu'au mont Voïdias il est formé de grès surmonté de calcaire. Du haut du Chelmos on distingue nettement la région de grès, avec lambeaux calcaires, au milieu de la nappe chevauchante, à l'est de la première montagne. De même au nord de l'Olonos, on voit, des hauteurs de Hagios Vlassis, le grès avec lambeaux calcaires affleurer dans les mêmes conditions. Le grès avec calcaire apparaît encore plus au Sud sur le mont Astras et se continue à l'Est par l'Erymanthe jusqu'au village de Velimachi et au delà, avec la direction NE du plissement crétacé (*Comptes rendus* du 27 novembre 1905, p. 919).

Il apparaît encore à Strezova où il est surmonté de calcaire grumeleux (rendu tel à la suite, sans doute, des efforts de chevauchement), puis sur le chemin de Strezova à Toporitsa avec calcaire grumeleux au-dessus, puis entre Toporitsa et Glokova sur la rive droite du ravin de Valtezinikò, avec la direction encore ici NE des plis crétacés. Ce grès plus au Sud, en face de Kerpini, est encore recouvert de calcaire qui ici est surmonté par du flysch éocène avec fossiles du lutétien moyen (Note déjà citée). Dans toutes ces régions la nappe chevauchante recouvre tantôt le système de grès et calcaire, tantôt le flysch éocène, la ligne de discontinuité étant légèrement ondulée, tandis que les couches sous-jacentes sont fortement plissées et redressées.

Ailleurs, le substratum est formé par le calcaire de Tripolitsa (éocène-crétacé), comme au Chelmos, au Ziria et sur la chaîne orientale de l'Arcadie. Du flysch souvent s'intercale entre deux; comme ce dernier alterne souvent avec le calcaire de Tripolitsa, il a dû se déposer sur ce calcaire pendant que se préparait l'émersion de ce dernier, avant le plissement final éocène et le chevauchement qui s'ensuivit.

Enfin, à l'Ouest, le substratum est formé par le flysch, contre le mont Voïdias, puis contre l'Olonos, où le flysch tient des fossiles de la fin du lutétien moyen (Note déjà citée), puis contre les monts de la Messénie, où j'ai observé ce recouvrement à l'ouest du mont Lycodimo et contre les monts de Kyparissia. Les conglomérats puissants, qui ici encore surmontent ce flysch, sont adossés à la nappe de charriage et sont formés de galets de calcaire et de jaspes provenant de cette nappe.

Dans toute la région chevauchée on observe dans le substratum l'orientation pyrénéenne ONO, qui interfère avec l'orientation crétacée NE. Les couches de recouvrement, surtout au Nord, prennent aussi l'orientation ONO, comme au Chelmos, au Ziria. Cependant contre les plis crétacés NE les plis pyrénéens s'infléchissent vers l'EO et l'ENE, comme à l'est de l'Olonos, puis à l'ouest du Chelmos contre le pli crétacé venant de Livadie, puis contre le pli crétacé passant entre le Chelmos et le Ziria, puis à l'est du Ziria contre le pli crétacé venant du Parnès (Note déjà citée). Ainsi les

plis pyrénéens sont tronçonnés et les tronçons enveloppés par la nappe de charriage forment des dômes allongés, comme en Provence. M. Marcel Bertrand a fait voir ici que les plis éocènes sont aussi séparés par des bandes transversales ENE; ces bandes représentent, sans doute, des plis crétacés disloqués et démantelés à la suite du plissement éocène, tandis que les plis éocènes, eux-mêmes tronçonnés, sont disposés en dômes et en chapelet.

Cependant, en Grèce, la nappe de charriage a été aussi affectée par le plissement plus récent pindique NNO. Ces plis nouveaux s'infléchissent encore contre les plis NE en passant de la direction NNO à la direction NS et NNE. C'est ce qui arrive aux plis d'Œtolie qui, passant par le Voïdias, s'infléchissent contre la chaîne d'Olonos. Au point de plus grande inflexion, au golfe de Patras, ils ont été rompus et démantelés. De même, les monts de la Messénie NNO passent au Nord à la direction NNE, contre le pli crétacé que nous avons reconnu à Toporitsa, en prolongement de celui qui passe entre le Chelmos et le Ziria. Ici encore, au point de plus grande inflexion des plis, se présente une dépression transversale passant par Kokla, au nord de Kyparissia, provenant encore de la fracture des plis à la suite de l'inflexion et de leur dislocation qui facilita le démantèlement.

GÉOLOGIE. — *Une ancienne chaîne volcanique au nord-ouest de la chaîne des Puys.* Note de M. **Ph. Glangeaud**, présentée par M. Lacroix.

Il existe au nord-ouest de la chaîne des Puys, aux environs de Pontgibaud et de Manzat, une série de collines constituées par des lambeaux de coulées basaltiques, parfois de plusieurs kilomètres de long (jusqu'à 5^{km}) dont on ignorait l'origine.

Elles forment comme une série de tables, plus ou moins inclinées, de 20^{m} à 80^{m} de haut, dominant une région de roches cristallines et orthophyriques, à laquelle elles donnent une physionomie très spéciale.

Ces coulées, issues de volcans, en partie démantelés à cause de leur ancienneté, et qui s'échelonnent sur plus de 20^{km}, ne sont pas disposées sans ordre; elles sont alignées suivant une direction générale NE. J'ai retrouvé et reconstitué huit des bouches de sortie qui les ont vomies. L'une d'elles a été figurée par M. Michel Lévy. Leur ensemble s'aligne aussi sur des cassures de direction NE. Elles sont d'ailleurs assez bien marquées au point de vue topographique, car elles forment des éminences plus ou moins arron-

dies, constituées par des projections stratifiées, entremêlées parfois de coulées.

La cassure principale sur laquelle s'alignent ces appareils volcaniques passe par Haute-Roche près de Bromont-la-Mothe, Barbecot, Le Cheix, Fraisse, la Vierge de Beaufort, James, la Botte, la Chaussée et Puy-Fanghoux.

Il existe d'autres cassures parallèles, passant à l'ouest de Villelongue et de Santerre.

La cassure principale est celle qui est jalonnée également par les célèbres filons de plomb argentifère de Pontgibaud (de la Brousse et de Barbecot), filons dont j'ai trouvé le prolongement jusque sur la feuille de Gannat. Une autre cassure est aussi jalonnée par des filons identiques, non signalés jusqu'ici, à ma connaissance.

Or on sait que ces filons sont d'anciennes cassures hercyniennes, remplies plus tard par des émanations métallifères [1].

Les bouches de sortie des volcans basaltiques dont je parle étant situées sur ces filons ou sur leur prolongement, il s'est produit à l'époque tertiaire un phénomène des plus intéressants. Sous l'influence des mouvements du sol, si marqués en Auvergne à cette époque, ces cassures ont rejoué de nouveau, se sont élargies par places sous forme de fentes éruptives en donnant naissance à des cônes et à des coulées volcaniques, que le temps et les dislocations postérieures ont démantelés.

En maints endroits, à Bromont-la-Mothe, à Montagnol, à la Vierge de Beaufort, à James, à la Mothe, etc., on peut relever deux ou plusieurs coulées alternant avec des couches de projections agglutinées, décomposées, comparables aux pépérites de la Limagne. Quatre de ces coulées reposent sur des sables argileux qui rappellent les dépôts oligocènes. Ces dépôts et les projections agglutinées devenues argileuses constituent un niveau très important dans la région, car ils servent de couches aquifères. Il sort en effet de nombreuses sources, à leur contact, sous les coulées.

Toutes les dislocations suivant lesquelles sont alignés ces anciens volcans sont parallèles : 1° à la faille qui fait buter les tufs orthophyriques et le granite sur la feuille de Gannat (cassure étudiée par M. de Launay); 2° à de très nombreux filons de porphyre et de granulite affleurant au Nord, à l'Est et à l'Ouest; 3° à des cassures de même direction jalonnées par des sources minérales; 4° à la grande traînée houillère qui traverse le Massif central en écharpe, etc.

En résumé, on peut dire que *ce sont d'anciennes dislocations hercyniennes qui ont rejoué, à plusieurs reprises, devant le Tertiaire.*

---

[1] Il est permis, cependant, de penser que le remplissage a pu s'effectuer à la suite des éruptions volcaniques dont il est question ici.

Ce n'est pas là d'ailleurs un fait isolé, car on le constate fréquemment dans le Puy-de-Dôme.

Quel est l'âge des volcans de cette ancienne chaîne éruptive? Je les crois assez anciens, à cause de leur démantèlement. L'érosion, qui a fait disparaître en grande partie leur appareil éruptif, a creusé au pied de certains d'entre eux des vallées de près de 150^m de profondeur (vallée de la Sioule). Comme, d'autre part, les *coulées* sont *morcelées par des failles*, et que le phénomène des failles en Auvergne s'est surtout fait sentir au Miocène supérieur et au commencement du Pliocène, il est permis de penser que ces *volcans sont d'âge miocène supérieur ou pliocène inférieur*.

En un mot, il a existé, à l'une de ces époques, une chaîne volcanique, située sur des cassures hercyniennes, chaîne qui devait être remplacée plus tard et plus à l'Est par la chaîne des Puys.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Observations magnétiques faites à Sfax (Tunisie) à l'occasion de l'éclipse totale de Soleil du 29-30 août 1905.* Note de M. **Dehalu**, présentée par M. G. Bigourdan.

Nous donnons ici les principaux résultats obtenus à la station magnétique temporaire établie, du 19 août au 7 septembre, à Sfax (Tunisie), à l'occasion de l'éclipse totale de Soleil du 29-30 août dernier, et dont M. Bigourdan avait bien voulu nous confier l'organisation.

Des trois appareils, déclinomètre, bifilaire et balance, les deux premiers fonctionnèrent d'une manière satisfaisante, mais il n'en fut pas de même de la balance, qui eut de très grandes irrégularités de marche.

L'étude des courbes du déclinomètre et du bifilaire nous a permis d'établir les courbes normales des variations diurnes de la déclinaison et de la composante horizontale du magnétisme terrestre pour la période indiquée.

La première présente un minimum vers 7^h, un maximum vers midi et un minimum secondaire très faible vers 20^h. L'amplitude de la variation, du minimum absolu au maximum, est de 8',1.

La seconde, quoique moins certaine à cause de la petitesse des variations, présente un minimum bien marqué vers 10^h et un maximum vers 21^h : l'amplitude de la variation est de 0,00040 C.G.S. Quelques minima secondaires qu'on distingue sur cette courbe sont moins bien déterminés.

Du 18 au 26 août, les courbes magnétiques ont été presque absolument calmes; mais, du 27 au 31, elles furent légèrement troublées.

Le jour de l'éclipse, de 10^h à 18^h, on ne relève que de très légères ondulations qui varient de 1 à 3 minutes pour la déclinaison et de 0,00010 à 0,00020 C. G. S. pour la composante horizontale.

Une étude plus approfondie montre que, ce jour-là, l'amplitude de la déclinaison a été moindre que la normale de 2',2. Cet écart qui, à première vue, pourrait être attribué à l'influence de l'éclipse, n'est peut-être qu'accidentel, car la déclinaison du 27 août présente un caractère analogue, avec un écart plus accentué.

Mais un fait qui résulte de l'examen des courbes, et dont nous ne trouvons actuellement aucune explication, est la non-concordance des troubles enregistrés à Sfax et en Europe pendant toute la durée des observations; aussi nous ne pouvons tirer aucun parti de la comparaison des courbes obtenues le 30 août en ces deux endroits.

Nos observations ne font donc pas ressortir avec certitude l'influence de l'éclipse sur les éléments magnétiques, mais elles dévoilent un phénomène intéressant pour l'étude du magnétisme terrestre.

M. **Henri Micheels** adresse un Mémoire intitulé : *Sur les stimulants de la nutrition chez les plantes*.

M. **J. Noé** adresse une Note relative à un *Aéronat dirigeable*.

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

A 4 heures et quart l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures trois quarts.

M. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 8 janvier 1906.

(Suite.)

Gazette des hôpitaux civils et militaires, paraissant trois fois par semaine; 79e année, n° 1, janvier 1906, Paris; 1 fasc. in-4°.

La Tribune médicale, paraissant le samedi; série nouvelle, n° 1, 6 janvier 1906; 1 fasc. in-f°.

Journal d'Agriculture pratique, moniteur des comices, des propriétaires et des fermiers. Rédacteur en chef : L. GRANDEAU; 70e année, nouvelle série, t. XII, 4 janvier 1906. Paris; 1 fasc. in-4°.

Moniteur industriel, économique, commercial, financier, paraît le samedi; 33e année, n° 1, samedi 6 janvier 1906; 1 fasc. in-4°.

Corrections to the apparent places of « Nautical Almanac » stars visible at Greenwich, deduced from the Paris conference (1896) *constants so as to obtain apparent places corresponding to the Struve-Peters constants.* (Appendix to Nautical Almanac, 1906.) 1 fasc. in-8°.

Annual report of the Curator of the Museum of comparative Zoölogy at Harvard College, for 1904-1905. Cambridge, Mass., 1905; 1 fasc. in-8°.

List of the Geological Society of London, november 15th, 1905. Londres; 1 fasc. in-8°.

The geographical Journal, including the Proceedings of the Royal geographical Society; vol. XXVII, n° 1, january 1906. Londres; 1 fasc. in-8°.

ERRATA.

(Séance du 2 janvier 1906.)

Note de M. *Quidor,* Sur les Copépodes recueillis par la mission Charcot et communiqués par M. E.-L. Bouvier :

Page 54, lignes 26 et 27, au lieu de *Balanus propinquus,* lisez *Calanus propinquus.*

Page 55, ligne 12 en remontant, *au lieu de* à 7 articles au lieu de 5, *lisez* à 7 articles au lieu de 6.